

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD — LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3^{ème} cycle) DE CHIMIE (cinétique chimique)

par

Alida ISMAYEL MILANOVIC

Licenciée ès Sciences

université centrale du VENEZUELA

CARACAS

Contribution à l'étude de la disproportionation
catalytique du cis-pentène-2 au contact
des oxydes de molybdène sur alumine.

Soutenue le 28 juin 1972 devant la Commission d'Examen

MM.	S.J. TEICHNER	Président
	G. DESCOTES	} Examineurs
	M. PRETTRE	
	Y. TRAMBOUZE	
	L. de MOURGUES	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552607_0033

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD — LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3^{ème} cycle) DE CHIMIE (cinétique chimique)

par

Alida ISMAYEL MILANOVIC

Licenciée ès Sciences

université centrale du VENEZUELA

CARACAS

Contribution à l'étude de la disproportionation
catalytique du cis-pentène-2 au contact
des oxydes de molybdène sur alumine.

Soutenue le 28 juin 1972 devant la Commission d'Examen

MM.	S.J.	TEICHNER	Président
	G.	DESCOTES	} Examineurs
	M.	PRETTRE	
	Y.	TRAMBOUZE	
	L.	de MOURGUES	

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN
1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé
2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant.
3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grance-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. médicale Alexis-Carrel	M. le Professeur C. CIROD
U.E.R. médicale LYON-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE
U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN
U.E.R. de Biologie humaine	M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. d'Education Physique et Sportive	M. A. MILLON, Professeur E.P.S.
U.E.R. des Sciences Odontologiques	M. R. VINCENT
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R. de Physique	M. le Professeur DUFAY
U.E.R. de Chimie et Biochimie	M. le Professeur D. GAUTHERON
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. le Professeur R. FONTANGES
U.E.R. de Physique-Nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U.E.R. de Mécanique	M. le Professeur J. MATHIEU
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY
Institut Universitaire de Technologie 1	M. le Professeur B. POUYET
Institut Universitaire de Technologie 2	M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>CHAPITRE I</u> - INTRODUCTION.....	1
 <u>CHAPITRE II</u> - ETUDE CINETIQUE.....	 7
II. 1 - INTRODUCTION.....	7
II. 2 - ASPECT THERMODYNAMIQUE.....	7
II. 3 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	8
II. 3 - a : Réaction.....	8
II. 3 - b : Appareillage.....	8
II. 3 - c : Analyse des produits de la réaction.....	9
II. 3 - d : Mode opératoire.....	9
II. 3 - e : Réactifs utilisés.....	10
II. 4 - ETUDES PRELIMINAIRES.....	11
II. 4 - a : Distribution des produits.....	11
II. 4 - b : Evolution du catalyseur au cours du temps.....	11
II. 4 - c : Vitesse maximale.....	13
II. 4 - d : Régénération du catalyseur.....	13
II. 5 - a : Influence de la pression du réactif.....	13
II. 5 - b : Influence de la température.....	14
II. 6 - DISTRIBUTION D'ISOMERES DANS LES PRODUITS DE REACTION.....	14
II. 7 - SCHEMA REACTIONNEL.....	15
CONCLUSIONS.....	17
 <u>CHAPITRE III</u> - MISE EN EVIDENCE DES CENTRES ACTIFS PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE.....	 19
III. 1 - INTRODUCTION.....	19
III. 2 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	20
III. 3 - INTERACTION DU CIS-PENTENE-2 AVEC LE CATALYSEUR.....	20
III. 4 - INFLUENCE D'UN TRAITEMENT PREALABLE DU CATALYSEUR PAR L'HYDROGENE.....	 22
III. 5 - INFLUENCE DES PROPRIETES OXYDANTES DES CATALYSEURS SUR LEUR ACTIVITE CATALYTIQUE.....	 23
III. 5 - a : Influence de la température du traite- ment préalable.....	 24

III. 5 - b : Influence de la teneur en Mo.....	24
III. 5 - c : Interprétation.....	24
CONCLUSIONS.....	26
 <u>CHAPITRE IV</u> - ESSAI DE DETERMINATION DE LA SYMETRIE DE L'ESPECE ACTIVE PAR SPECTROMETRIE U.V.....	27
IV. 1 - INTRODUCTION.....	27
IV. 2 - STRUCTURE ELECTRONIQUE DU MOLYBDENE.....	28
IV. 3 - DIAGRAMME DES METAUX D'ENERGIE DES ORBITALES MOLECU- LAIRES POUR UN COMPLEXE DE SYMETRIE DONNEE.....	28
IV. 4 - TECHNIQUE EXPERIMENTALE.....	29
IV. 5 - DETERMINATION DE LA SYMETRIE DE Mo^{6+} DEPOSE SUR DIF- FERENTS SUPPORTS.....	29
IV. 6 - INTERACTION DU CIS-PENTENE-2 AVEC LE CATALYSEUR $\text{Mo, Co/Al}_2\text{O}_3$	32
IV. 6 - a : Résultats.....	32
IV. 6 - b : Détermination de la symétrie de l'ion Mo^{5+}	32
CONCLUSIONS.....	35
 <u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	37
 <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	39

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse de Villeurbanne.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à son Directeur, Monsieur le Professeur M. PRETTRE pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel de la Faculté des Sciences de l'Université de "Los Andes", Vénézuëla, ainsi qu'au Gouvernement Français par l'intermédiaire du C.R.O.U.S. ; qu'ils trouvent ici l'expression de notre reconnaissance.

Nous adressons tout particulièrement à Monsieur J.M. BASSET, l'expression de notre très vive gratitude pour ses conseils et pour la patience qu'il a toujours montré dans la direction de cette thèse.

Que Monsieur L. de MOURGUES trouve ici l'expression de notre gratitude pour tous les conseils qu'il nous a donnés en l'orientation de ce travail.

Nous remercions également Monsieur Y. TRAMBOUZE pour l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de notre travail.

Nous adressons nos remerciements à Messieurs les Professeurs TEICHNER, DESCOTES et PRETTRE, ainsi qu'à Messieurs de MOURGUES et TRAMBOUZE qui nous ont fait l'honneur de constituer notre Jury de thèse.

Nous ne saurions oublier la collaboration scientifique et technique de Madame H. PRALIAUD et Monsieur M. DUFAUX. Qu'ils trouvent ici nos remerciements.

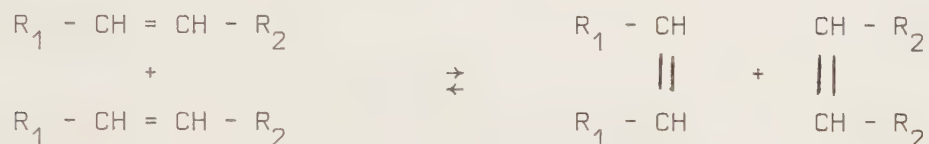
Il nous est aussi très agréable de souligner tout ce que nous devons à nos camarades de laboratoire pour leur aide et leur attention constantes.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

La réaction de "dismutation" a été signalée la première fois en 1964 par BANKS et BAILEY ⁽¹⁾ sous le nom de "disproportionation". Elle consiste à convertir les oléfines linéaires en homologues de longueur de chaîne plus courte et plus longue d'une façon très spécifique. Par exemple, le propylène est converti principalement en quantités égales d'éthylène et de butène.

D'une façon générale, nous pouvons schématiser la réaction de disproportionation de la façon suivante :



Cette réaction est athermique et thermodynamiquement équilibrée.

I. CATALYSEURS

La disproportionation des oléfines a été découverte d'abord en milieu hétérogène ⁽¹⁾, mais elle peut également être effectuée en phase homogène ⁽²⁾.

En milieu hétérogène, divers composés de W, Mo et Re supportés sur différents oxydes à grande surface sont utilisés comme catalyseurs.

W(CO)₆ (1) ; MoO₃ (3) (4) ; WO₃ (1) et Re₂O₇ (5), (6), (7), (8), (9) déposés sur alumine.

MoO₃ (10), WO₃ (11), Re₂O₇ (12) sur silice.

Sur silice-alumine, seulement WO₃ a été signalé (13).

Le support fait varier l'activité de la façon suivante :



D'autres compositions catalytiques peuvent encore être signalées : sulfure de tungstène ou de molybdène sur silice-alumine, oxyde de tungstène ou de molybdène sur phosphate d'aluminium, oxydes de tantale, de tellure ou de niobium sur silicate de magnésium, oxyde de titane sur magnésie et alumine.

Nous n'avons trouvé aucune étude systématique de l'influence de la préparation des catalyseurs sur leur comportement catalytique. Généralement, il est probablement nécessaire d'activer les catalyseurs pour éliminer l'eau et

d'autres composés adsorbés qui empoisonnent le solide et peut-être aussi pour favoriser ou promouvoir la formation de certaines configurations spécifiques sur la surface du catalyseur (14).

En milieu homogène, la réaction de dismutation s'effectue sur des systèmes catalytiques comprenant un complexe de Mo, W ou Re et un cocatalyseur, généralement acide de Lewis (organo-aluminium). Il est intéressant de remarquer que la disproportionation, aussi bien en phase homogène qu'hétérogène, nécessite les mêmes métaux de transition (W, Mo et Re) de configuration électronique voisine :

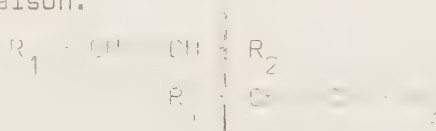
W	5S ²	5p ⁶	5d ⁴	6S ²
Mo	4S ²	4p ⁶	4d ⁵	5S ¹
Re	5S ²	5p ⁶	5d ⁵	6S ²

II. MECANISME

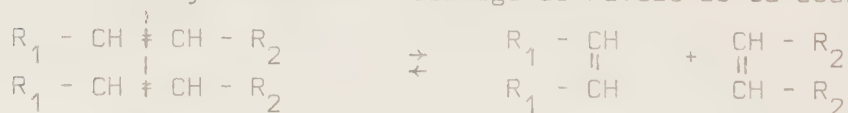
II. a - Différents mécanismes proposés

CALDERON et Coll (2) ont envisagé deux possibilités de clivage de l'oléfine pour expliquer les produits obtenus.

a) Transalkylation : clivage au niveau de la liaison σ adjacente à la double liaison.

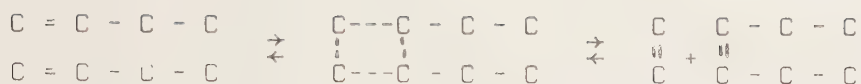


b) Transalkylidénation : clivage au niveau de la double liaison.



Des expériences ont été effectuées en milieu homogène (15) avec butène et butène deutéré et en phase hétérogène avec du propylène ¹⁴C (16, 17) dans des conditions de réactions très modérées pour éviter l'isomérisation. Dans le cas du 1-¹⁴C-propylène (^{*}CH₂ = CH - CH₃), quel que soit le système catalytique employé, seul l'éthylène a été trouvé radioactif, tandis que dans le cas du 2-¹⁴C-propylène (CH₂ = CH - ^{*}CH₃), seuls les butènes sont radioactifs, ce qui justifie le mécanisme de transalkylidénation plutôt que celui de transalvation.

Pour expliquer le clivage des liaisons σ et π correspondant à la transalkylidénation, BRADSHAW et Coll (3) invoquent un état intermédiaire "quasi-cyclobutane" qui peut être schématisé de la façon suivante :



Par la suite, ce même intermédiaire a été admis par de nombreux auteurs travaillant sur des réactions très voisines de la disproportionation (Tableau I), en présence de catalyseurs à base de W, Mo ou Re.

Signalons cependant deux autres espèces intermédiaires proposées pour la disproportionation, MOL et Coll⁽¹⁸⁾ admettent un état transitoire du type cyclobutadiène, obtenu par abstraction d'un atome d'hydrogène de l'oléfine par le catalyseur, intermédiaire contesté aussi bien en phase homogène⁽¹⁵⁾ qu'hétérogène⁽¹⁹⁾.

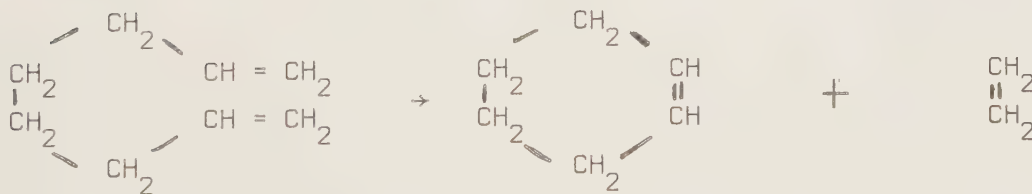
SAJUS et Coll⁽²⁰⁾ pour expliquer l'ensemble de leurs résultats sur la disproportionation des oléfines, la polymérisation des cyclo-oléfines et la télo-mérisation, admettent l'existence d'une double liaison entre un groupe alkylidène et le métal de transition formant ainsi une espèce carbène active en catalyse ($\text{W} = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$).

II. b - Types de réactions similaires :

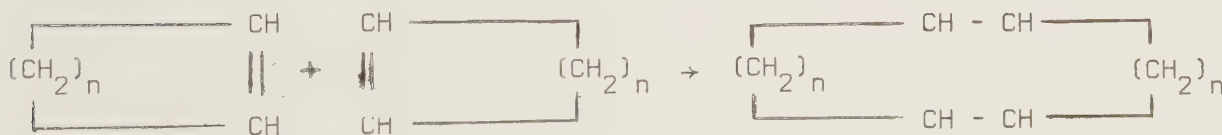
a) Disproportionation d'oléfines cycliques sur $\text{WCl}_6 + \text{Et AlCl}_2 + \text{Et OH}$ ⁽²¹⁾ et aussi sur oxyde de rhénium-alumine⁽²²⁾ et sur oxyde de cobalt-molybdène/ Al_2O_3 ⁽²³⁾.

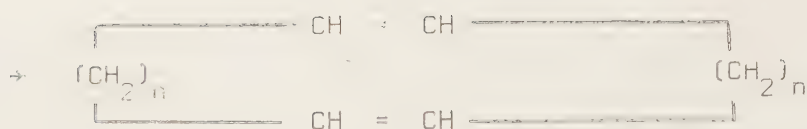


b) Disproportionation de composés-bioléfiniques^(11, 24).

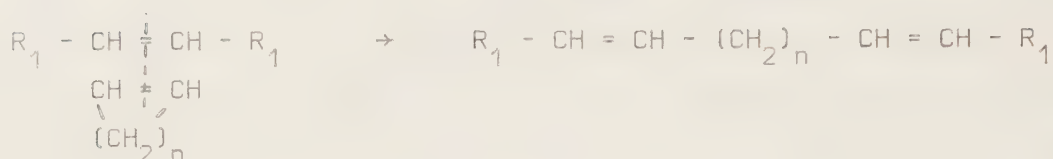


c) Polymérisation de cyclo-oléfines^(25, 26, 27, 28, 29).





d) Télomérisation (30, 31).



III. c - Aspect théorique ou électronique du mécanisme :

D'après le principe de WOODWARD-HOFFMAN (32) qui suppose la conservation de la symétrie des orbitales moléculaires tout au long de la réaction, la disproportionation des oléfines est interdite (33) en l'absence du catalyseur ; elle est transformée en réaction permise par l'interaction avec des systèmes métalliques, le catalyseur, permettant des échanges électroniques entre orbitales de même symétrie. Selon MANGO (33), les orbitales "d" du métal de transition doivent subir l'échange électronique avec les orbitales π de l'oléfine en formant des complexes du type $\pi \rightarrow M \leftarrow \pi$, les deux oléfines pourraient alors se combiner pour former un intermédiaire pseudo-cyclobutane qui se décomposerait en formant deux nouvelles oléfines.



CALDOW et Mac GREGOR (34) dans un travail théorique ont appliqué la théorie du champ de coordinance à l'hypothèse d'un intermédiaire cyclobutane et ont trouvé que le transfert d'électrons implique alors un intermédiaire de forme pyramide carrée C_4V .

Mais cette interprétation reste encore discutée (35). LEWANDOS et PETTIT utilisant du monodéutéroéthylène, nécessaire pour observer la disproportionation, sur catalyseur de molybdène-alumine, n'ont pas trouvé de cyclobutane dans les produits de réaction bien que son énergie de formation soit égale à celle des deux molécules d'éthylène (à 175°C). En plus, ils observent que le cyclobutane ne se transforme pas en éthylène sur un catalyseur de disproportionation. Ils rejettent par conséquent l'intermédiaire quasi-cyclobutane et proposent alors un système "organo-métallique" multicentres où doivent intervenir non seulement les orbitales π de l'oléfine mais aussi l'orbitale σ .

CONCLUSIONS

La plupart des travaux effectués jusqu'à présent sur la disproportionation des oléfines reflètent les motivations des auteurs qui ont abordé ce problème.

Les organiciens se sont attachés à mettre en évidence le mécanisme de la réaction au niveau du composé organique (transalkylidénation) alors que les théoriciens se sont orientés vers la compréhension d'une réaction dont les étapes intermédiaires semblent interdites au vu des règles de WOODWARD-HOFFMAN.

Si l'on excepte le travail de FURUKAWA et Coll. ⁽³⁶⁾, aucune étude n'a été effectuée pour mettre en évidence la nature du site actif en disproportionation. Une telle approche nécessite une connaissance approfondie du solide actif qui doit être comparé à des mesures d'activités catalytiques. C'est dans cette optique que nous avons entrepris l'étude de la disproportionation du cis-pentène 2 sur différents catalyseurs à base de molybdène déposé sur alumine.

CHAPITRE II

ETUDE CINETIQUE

II. 1 - INTRODUCTION

Les études cinétiques de disproportionation des oléfines en catalyse hétérogène sont peu nombreuses ^(37, 38). Elles sont rendues difficiles par l'évolution du catalyseur et une vitesse de réaction élevée même à basse température. Les conclusions divergent en ce qui concerne le schéma réactionnel dérivé des résultats cinétiques. BEGLEY et Coll. ⁽³⁸⁾ ont étudié la disproportionation du propène sur un catalyseur à base d'oxyde de tungstène déposé sur silice. Ils proposent un mécanisme de RIDEAL selon lequel une molécule gazeuse d'oléfine réagit avec une molécule d'oléfine adsorbée. Par contre, LEWIS et Coll. ⁽³⁷⁾, étudiant la même réaction sur un catalyseur à base de cobalt et molybdène sur alumine, interprètent leur résultat sur la base d'un mécanisme de LANGMUIR-HINSHELWOOD ; l'étape lente est la réaction entre les deux molécules adsorbées.

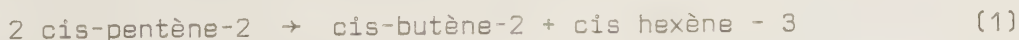
Plus récemment, KEMBALL et Coll. ⁽³⁹⁾ ont étudié, en système statique, la disproportionation du propylène sur des catalyseurs à base de molybdène hexacarbonyle déposé sur alumine. Ils proposent pour cette réaction un mécanisme de LANGMUIR-HINSHELWOOD en accord avec celui proposé par LEWIS.

Il nous a paru intéressant d'entreprendre une étude cinétique de disproportionation afin d'établir un schéma réactionnel sur un catalyseur de Co-Mo- Al_2O_3 .

Nous avons choisi comme réactif le cis-pentène-2 dont la disproportionation en phase homogène avec des catalyseurs dérivés de W ou du Mo est étudiée également dans le laboratoire ⁽⁴³⁾.

II. 2 - ASPECT THERMODYNAMIQUE

Au cours d'études préliminaires, nous avons constaté, en accord avec la bibliographie ^(1, 3, 36, 37, 40), que la réaction n'est pas totale et qu'elle s'accompagne d'une isomérisation plus ou moins prononcée du réactif et des produits de la réaction. Les paramètres thermodynamiques de la disproportionation du cis-pentène-2 en butènes et hexènes cis et trans et du trans-pentène-2 en hexènes et butènes trans ont donc été calculés :





	$\Delta G \text{ } 400^\circ \text{ K} \text{ } (41)$
cis-pentène-2	25,62 Kcal/mole
cis-butène-2	21,92 Kcal/mole
cis-hexène-3	30,7 Kcal/mole
tr-pentène-2	25,42 Kcal/mole
tr-butène-2	21,31 Kcal/mole
tr-hexène-3	29,6 Kcal/mole

Pour une température de 400°K voisine de notre domaine de travail, les variations d'énergie calculées pour les réactions (1) (2) et (3) sont :

$$\Delta G_1 = 1,38 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta G_2 = -0,33 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta G_3 = 0,07 \text{ Kcal/mole}$$

Les pourcentages de pentène transformé, à l'équilibre, sont :

(1) : 45 %

(2) : 71 %

(3) : 58 %

II. 3 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II. 3 - a - Réaction :

L'étude cinétique de la disproportionation a été effectuée dans un microréacteur dynamique à faible taux de transformation. Le réactif passe en continu sur le lit catalytique. La température du réacteur est régulée avec une précision de $\pm 0,2^\circ$. Le thermocouple permettant la mesure de cette température est placé très près du solide déposé en couche fine sur un verre fritté.

II. 3 - b - Appareillage :

Nous avons utilisé un appareillage sans graisse schématisé sur la figure (I). Tous les gaz utilisés sont introduits dans le circuit à travers une perte de charge, après avoir été desséchés préalablement sur tamis moléculaire régénérés tous les jours.

La pression du réactif (cis-pentène-2) est fixée au moyen d'un barboteur

constitué de deux éléments : un évaporateur à température constante et un condenseur, également maintenu à température constante et inférieure à celle de l'évaporateur, la pression du réactif est déterminée avec une bonne précision par la température du condenseur.

A la sortie du réacteur, nous avons placé deux boucles en verre qui servent de réservoir. Ce système permet ainsi d'analyser le mélange à des intervalles de temps de réaction inférieurs à ceux de l'analyse chromatographique. Ces boucles sont remplies à différents instants de la réaction et par un balayage ultérieur leur contenu est analysé par chromatographie.

II. 3 - c - Analyse des produits de la réaction :

Le réactif et les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les caractéristiques de l'appareillage sont les suivantes :

Chromatographe :	Intersmat à ionisation de flamme ICG-15
Colonne :	Fractonitrile II $(CH-CH_2-CH_2-O-CH_2)_2$: 25 % en poids sur Embacel 30/60 Mesh.
Longueur :	9 m.
Diamètre intérieur :	2,17 mm.
Débit :	0,5 litre/heure.
Gaz porteur :	N_2
Température colonne :	40°C

Temps de rétention des principaux produits :

	Minute	seconde
propène	8	48
butène-1	10	1
tr-butène-2	10	42
cis-butène-2	11	30
pentène-1	12	42
tr-pentène-2	13	30
cis-pentène-2	14	12
hexène-tr-3	18	12
hexène-cis-3	19	30
hexène-tr-2	21	30

II. 3 - d - Mode opératoire :

Environ 200 mg de catalyseur sont calcinés à la température

de traitement préalable pendant 15 h sous courant d'oxygène pur. Le réacteur est ensuite purgé à l'azote pendant une heure à la même température, après quoi il est isolé et sa température est abaissée jusqu'à la valeur choisie pour la réaction. Le réactif est alors introduit dans le réacteur sous courant d'hydrogène et le taux de conversion en produits de réaction est déterminé par chromatographie à différents instants de la réaction.

La vitesse est exprimée en nombre de molécules de butènes produites par seconde, rapportée à un gramme de catalyseur.

$$V = T \cdot \frac{D}{22.400} \cdot \frac{273}{298} \times \frac{P}{760} \times \frac{1}{m} \text{ moles} \cdot \text{S}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}.$$

où

D : Débit total en $\text{ml} \cdot \text{S}^{-1}$

P : pression partielle du réactif exprimée en torr

m : masse en grammes du catalyseur

T : taux de conversion

II. 3 - d - Réactifs utilisés :

La pureté des produits utilisés au cours de ce travail est la suivante :

cis-pentène-2 pract 95 % Fluka

tr-pentène-2 purum 99 % G.C. Fluka

H₂ très pur (99,99 %) produit par générateur Varian Aerograph model

9652

Oxygène N45

Azote U, H₂O < 5 ppm

Catalyseur commercial C9 contenant : 2,3 % Co
2 % Si } déposé sur alumine
9,1 % Mo }

Surface spécifique du catalyseur C9 : 350 m²/g.

Les autres catalyseurs utilisés ont été préparés dans le laboratoire (44) par imprégnation d'une alumine γ avec une solution aqueuse de molybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{-MoO}_4$ de concentration connue, la pâte obtenue après avoir été brassée longuement est séchée à 120°C puis calcinée à 120°C, puis calcinée à 500°C pendant 24 h sous courant d'air.

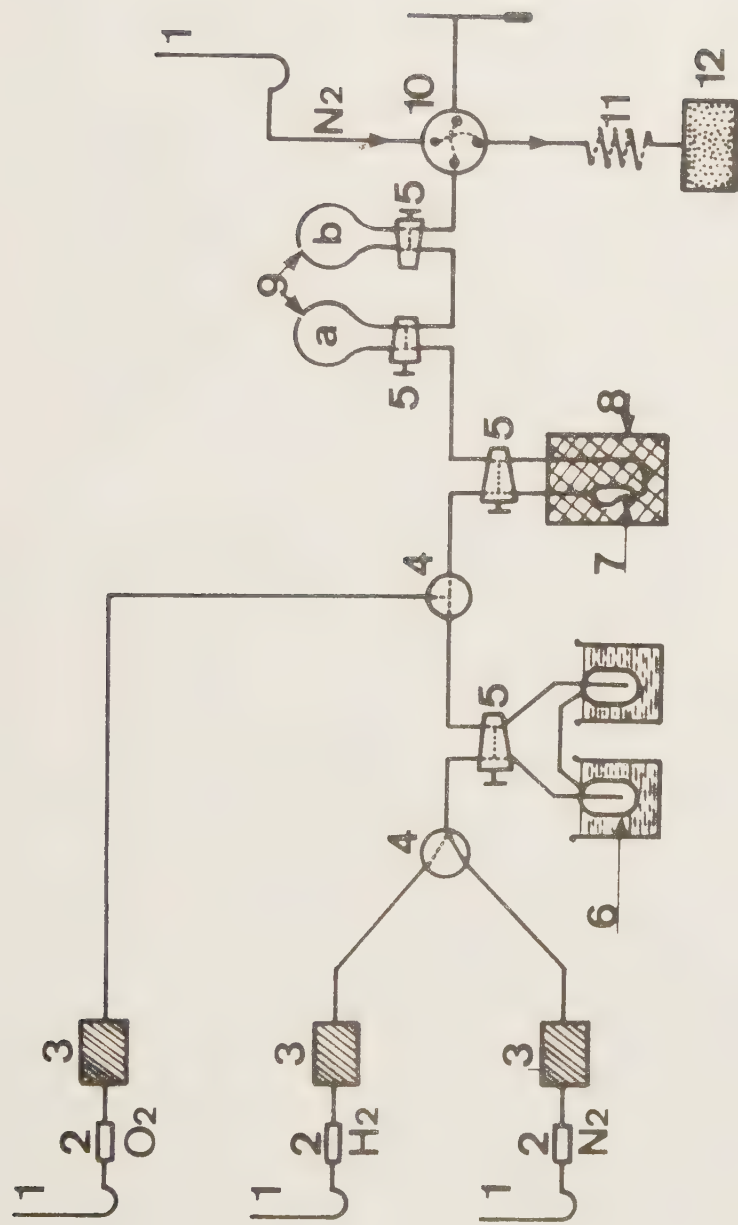


FIGURE 1 : Appareillage

- | | |
|------------------------------------|--------------------------------|
| 1 - Manomètre détendeur | 7 - Réacteur |
| 2 - Pertes de charge | 8 - Four |
| 3 - Tamis moléculaire | 9 - Boucle de stockage |
| 4 - Robinets en téflon | 10 - Vanne d'injection |
| 5 - Robinets en téflon avec bypass | 11 - Colonne |
| 6 - Barboteur | 12 - Détecteur et enregistreur |

CATALYSEURS	Surface spécifique m ² /g (42)
Alumine γ	196
Alumine + 5,5 % Mo (D.5)	173
Alumine + 9 % Mo (D.9)	146
Alumine + 12,1 % Mo (D.12)	148

II. 4 - ETUDES PRELIMINAIRES

Pour effectuer l'étude cinétique proprement dite, il est indispensable, d'une part d'examiner les différents produits qui apparaissent, d'autre part, d'étudier l'évolution du catalyseur au cours du temps de travail et les conditions de sa régénération.

II. 4 - a - Distribution des produits :

Bien que notre travail soit axé sur la disproportionation, nous indiquons les différents produits observés et leur provenance supposée pour l'expérience suivante.

Table I

T° réaction 115°C

P cis-pentène-2 : 156 torr

Taux de transformation totale : 10 %

Produit	%... provenance supposée
butène-1	0,6 Isomérisation du butène-2
tr-butène-2	11,8 Disproportionation ou isomérisation
cis-butène-2	12,7 Disproportionation
pentène-1	0,5 Isomérisation pentène-2
tr-pentène-2	46 Isomérisation cis-pentène-2
tr-hexène-3	18 Isomérisation ou disproportionation
cis-hexène-3	9,3 Disproportionation
tr-hexène-2	0,8 Isomérisation hexène-3 ou disproportionation

II. 4 - b - Evolution du catalyseur au cours du temps :

Une telle évolution est schématisée sur la figure 2. La vitesse de disproportionation définie par la production du butène, augmente avec

le temps pendant les premiers instants de la réaction, passe par un maximum, puis décroît rapidement.

Pour expliquer le maximum de la courbe, nous pouvons faire plusieurs hypothèses :

1) Le temps zéro défini sur la courbe (a) de la figure 2 correspond à l'introduction du réactif dans le réacteur. Le balayage du réacteur jusqu'à la boucle d'injection chromatographique s'effectue en 30 secondes environ, pour le débit de gaz généralement utilisé. Cette durée ne peut expliquer à elle seule le fait que le maximum n'apparaît jamais avant 3 minutes. On suppose que le cis-pentène-2 s'adsorbe en quantité appréciable sur le catalyseur, (comme on peut voir sur la courbe du cis-pentène-2 n'ayant pas réagi de la figure 2b) avant d'atteindre un état stationnaire d'adsorption.

2) La réduction rapide du catalyseur nécessaire à son activation pourrait être la cause de l'augmentation initiale de l'activité au cours du temps. Nous verrons par la suite les raisons qui nous ont amenés à éliminer cette hypothèse.

Différents paramètres pouvant accélérer la décroissance exponentielle de la vitesse, observée après le maximum, ont pu être précisés :

- la baisse d'activité du catalyseur est d'autant plus prononcée que la température de réaction est plus élevée. Pour une température de 130°C, la vitesse atteint au bout de 25 minutes, le 1/10 de son activité maximale, alors qu'à 70°C, la vitesse n'est réduite seulement qu'à la moitié de sa valeur maximale pour le même temps de travail du catalyseur. A 35°C, la vitesse est constante au cours du temps, au moins pendant 3 heures de travail du catalyseur.

- comme on peut le constater sur les courbes de la fig. 3, l'évolution du catalyseur est fonction de la pression du réactif : la chute d'activité pour une durée de travail donnée est d'autant plus marquée que la pression du réactif est plus élevée.

- l'emploi d'azote comme gaz vecteur du cis-pentène-2 à la place de l'hydrogène ne modifie pas l'évolution du catalyseur.

L'ensemble de ces résultats permet d'éliminer l'hypothèse d'un empoisonnement du catalyseur par une substance contenue dans le gaz vecteur (l'azote et l'hydrogène, conduisant au même type d'évolution). Pour les mêmes raisons, la cause de cette baisse d'activité ne peut être due à une réduction du catalyseur par le gaz vecteur.

Seule une réaction, autre que la disproportionation, entre le cis-pentène-2 et la surface du catalyseur peut expliquer l'influence de la pression du réactif sur cette évolution. Deux possibilités sont alors envisageables :

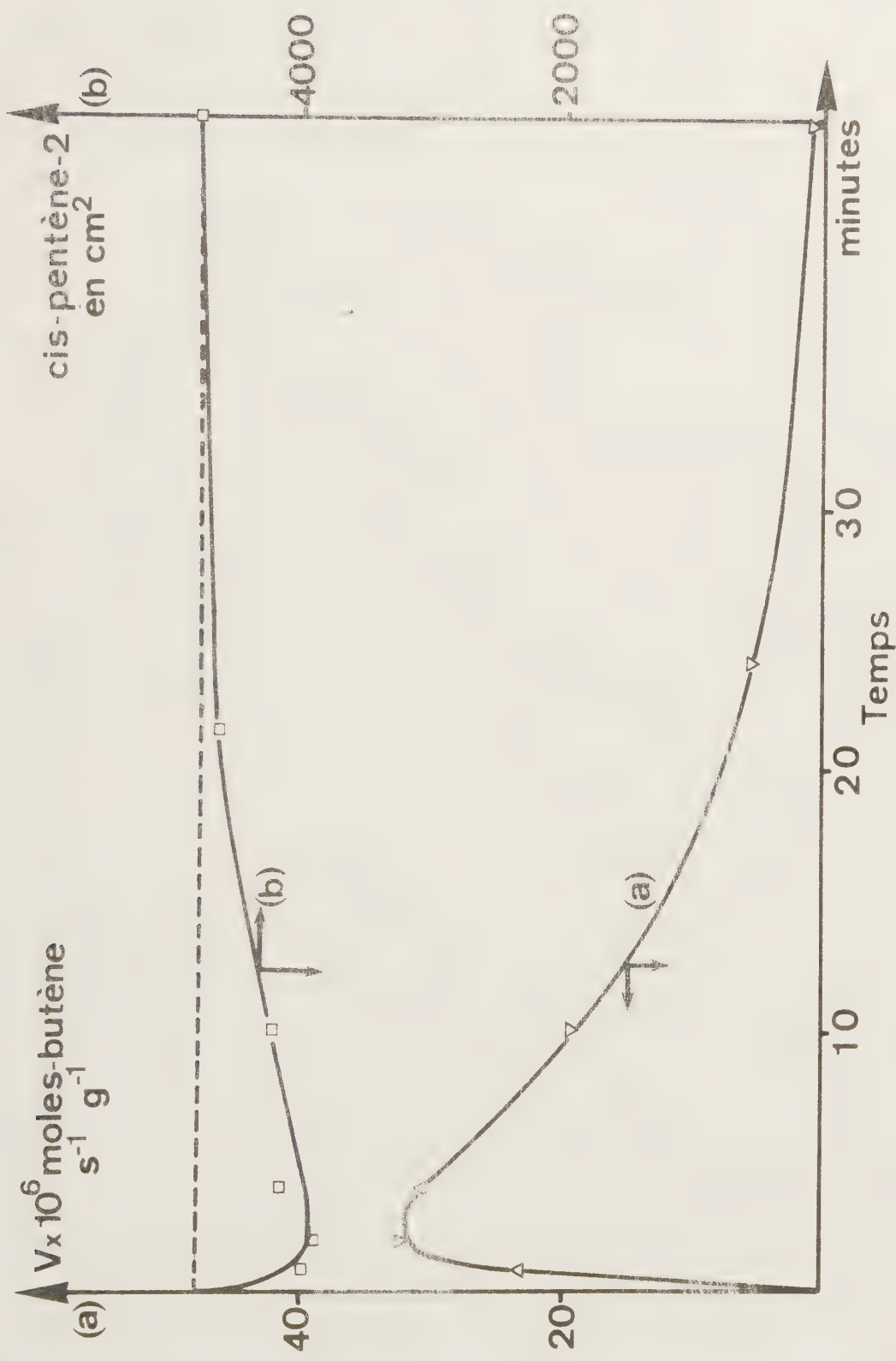


FIGURE 2. Evolution de la vitesse en fonction du temps (catalyseur C).
 a. - Vitesse de formation des butènes
 b. - Pression partielle du cis-pentène-2.

a) le cis- pentène-2 sur le support acide donne lieu à une réaction de polymérisation et les polymères ainsi formés sont susceptibles de bloquer par un effet d'encombrement les sites actifs en disproportionation.

b) le réactif réduit, le catalyseur qui n'est actif qu'à l'état oxydé. Cette réaction est d'autant plus prononcée que la température et la pression du réactif sont plus élevées.

Il n'est pas possible, par des considérations d'ordre purement cinétique d'éliminer l'une ou l'autre éventualité. Nous verrons cependant par la suite que la réduction du molybdène⁺⁶ est en fait à l'origine de l'évolution observée (cf. Chap. III).

II. 4 - c - Vitesse maximale :

L'ensemble de ces résultats nous a amené à définir l'activité par le maximum de vitesse V_m . Par la suite, nous avons donc étudié l'influence de la température et de la pression sur cette vitesse V_m .

Dans une étude préliminaire, nous avons pu montrer que pour des masses de catalyseur inférieures ou égales à 200 mg et pour des débits supérieurs ou égaux à 2 litres/heure, le taux de conversion défini à partir de V_m , est proportionnel au temps de contact ; ce qui exclut la diffusion intergranulaire comme étape limitante.

II. 4 - d - Régénération du catalyseur :

L'étude cinétique proprement dite a pu être effectuée sur le même échantillon de catalyseur. En effet, la régénération du solide par l'oxygène à 580°C a permis de restaurer l'activité initiale. Cette régénération a pu être effectuée une cinquantaine de fois sans que nous observions de variations décelables de V_m dans le cas du catalyseur C9 (Co-Mo/ Al_2O_3). Par contre, dans le cas des solides Mo/ Al_2O_3 , la régénération à 580°C sous oxygène n'est jamais totale.

II. 5 - a - Influence de la pression du réactif :

Nous avons représenté sur la figure 4 l'influence de la pression du cis-pentène-2 sur V_m à différentes températures. Il faut remarquer une certaine dispersion des points expérimentaux qui doit être due au fait que pour des pressions relativement élevées le maximum de vitesse est difficile à obtenir avec précision (voir fig. 3), ce maximum étant alors très accentué. Malgré la dispersion des points, il semble qu'une loi d'ordre un soit observée pour des températures supérieures à 100°C environ, alors qu'à plus basses températures, un ordre fractionnaire est observé. En aucun cas, une loi d'ordre 2 ne peut être déduite de nos résultats expérimentaux.

II. 5 - b - Influence de la température :

HECKELSBEEG-BANKS et BAILEY ⁽¹¹⁾ ainsi que BRADSHAW, HOWMAN et TURNER ⁽³⁾ ont observé une température maximale pour la disproportionation du propylène et du 1-butène sur des catalyseurs à base de Mo ou de W déposés sur alumine. La température correspondant à ce maximum d'activité se situe aux alentours de 140°C.

Nous avons également observé (fig. 5) ce maximum d'activité aux environs de 150°C. A cette température, l'isomérisation du cis-pentène-2 en trans-pentène-2 devient alors prépondérante ; ceci laisse supposer que la disproportionation du trans-pentène-2 est beaucoup moins rapide que celle de son isomère cis. C'est ce que nous avons effectivement vérifié expérimentalement : la vitesse de disproportionation du trans-pentène-2 en butènes et hexènes est environ dix fois moins grande que celle du cis-pentène-2 pour une même pression de réactif.

Le diagramme log Vm en fonction de l'inverse de la température absolue est représenté sur la Fig. 6. Deux domaines de températures sont à distinguer. Entre 150°C et 90°C, une première transformée linéaire est obtenue correspondant à une énergie apparente d'activation d'environ 8 Kcal/mole, valeur proche de celle trouvée par CLARK ⁽¹⁷⁾ dans le cas de la disproportionation du propène sur un catalyseur comparable au nôtre.

Entre 90°C et 13°C, la vitesse Vm observée est indépendante de la température de réaction, ce qui conduit à une cassure marquée du diagramme de température. L'énergie apparente d'activation observée est alors très proche de zéro.

Une telle cassure dans un diagramme de température milite en faveur d'un changement de mécanisme. Cette hypothèse se trouve renforcée par le fait que nous observons un changement d'ordre de la réaction en-dessous de 100°C environ.

II. 6 - DISTRIBUTION D'ISOMERES DANS LES PRODUITS DE REACTION

Il est intéressant de connaître la distribution d'isomères parmi les butènes et les hexènes produits de la disproportionation du cis-2-pentène, car cette distribution en fonction de la température, par exemple, peut nous indiquer si les isomères observés sont produits directement par la disproportionation ou s'ils proviennent d'une isomérisation postérieure de ces produits.

L'influence de la température sur le rapport expérimental trans/cis-butène-2 et sur la valeur de l'équilibre thermodynamique correspondante est représentée sur la Fig. 7. Bien qu'une forte dispersion des points expérimentaux ait été observée, un abaissement de la température a pour effet de conserver l'isomérisation du réactif de départ, bien que l'équilibre thermodynamique à ces températures

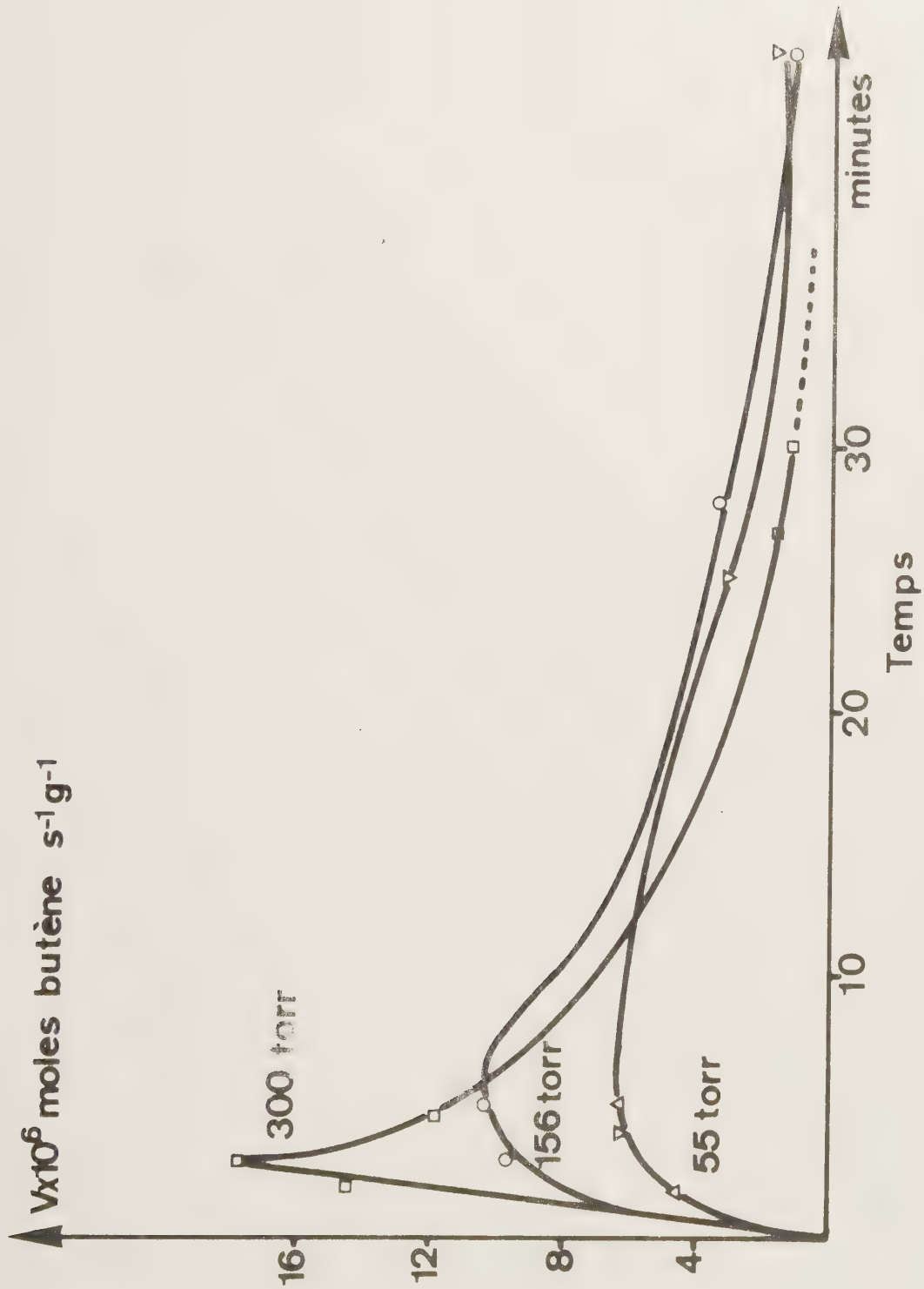


FIGURE 3. Evolution de la vitesse en fonction du temps pour différentes pressions de réactif. ($T^{\circ}\text{C} = 90^{\circ}\text{C}$).

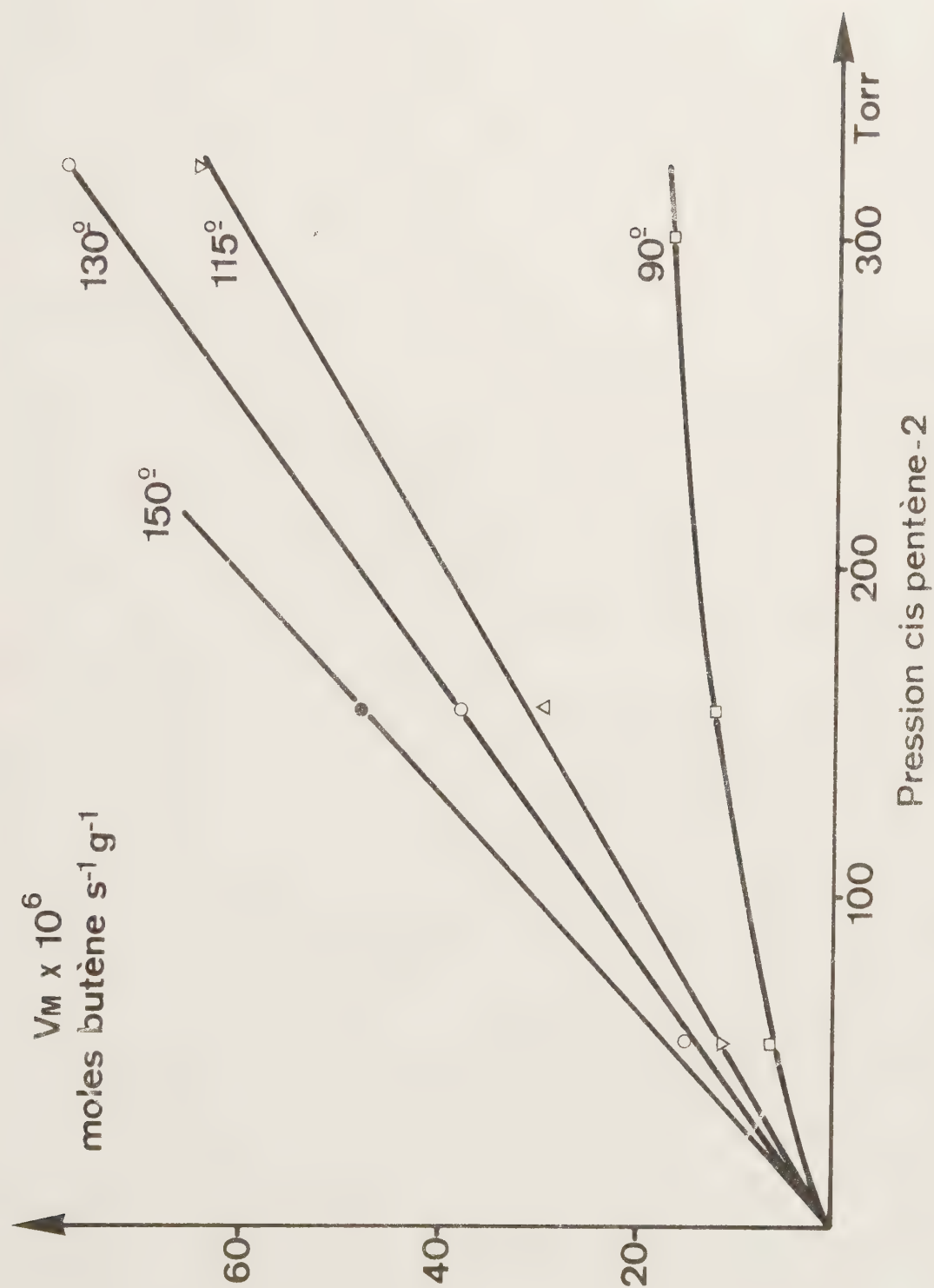


FIGURE 1. Influence de la pression du cis-pentène-2 sur V_M pour différentes températures de réaction (catalyseur $CrCl_3$).

soit nettement en faveur de l'isomère trans du butène-2. Plus on élève la température, plus le rapport trans/cis s'approche de celui correspondant à l'équilibre thermodynamique.

Ce résultat mérite d'être souligné pour deux raisons. D'un point de vue théorique : jamais, jusqu'à présent une telle conservation de l'isomérisation du réactif n'avait été mentionnée dans la littérature. D'un point de vue pratique, il est évident au vu de ces résultats qu'une température basse donne lieu à une réaction plus sélective, tout en maintenant un taux de conversion élevé et sans évolution du catalyseur.

II. 7 - SCHEMA REACTIONNEL

Bien que notre étude ait été effectuée sur un système catalytique qui évolue au cours du temps, il nous a semblé que les variations de V_M (définie précédemment) en fonction de la température et de la pression pouvaient être une source d'information sur le mécanisme de la réaction. Nous envisageons donc un schéma réactionnel dérivé de ces résultats expérimentaux bien que nous ne puissions prétendre avoir effectué une cinétique formelle.

Avant de proposer un tel schéma, il importe de rappeler nos principaux résultats cinétiques :

1 - Pour des températures supérieures à 90°C environ, l'ordre de la réaction par rapport au réactif est égal à l'unité dans un domaine de pression allant de 55 à 300 torr alors qu'à plus basse température, un ordre fractionnaire est observé.

2 - Le diagramme d'Arrhénius obtenu pour une pression de réactif de 55 torr fait apparaître une cassure très marquée aux environs de 90°C. Au-dessus de cette température, l'énergie apparente d'activation est voisine de 8 Kcal/mole, alors qu'au-dessous de 90°C elle est sensiblement nulle.

Il semble donc qu'un changement de mécanisme se produise aux environs de 90°C, température à laquelle sont observés simultanément le changement d'ordre et la cassure dans le diagramme de température.

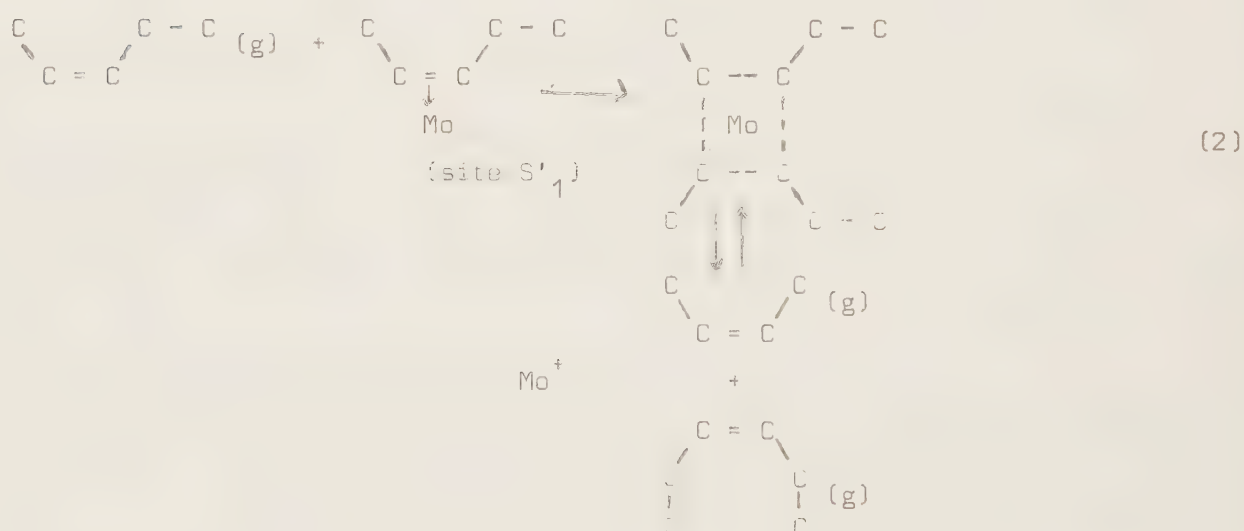
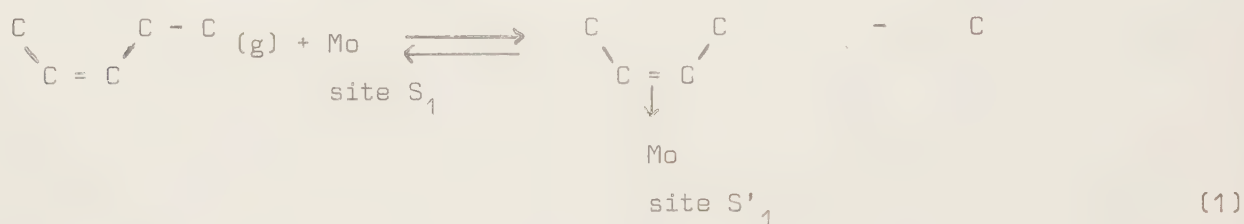
L'ensemble de nos résultats ne peut pas s'expliquer si l'on suppose que l'étape lente de la disproportionation est la réaction bimoléculaire entre deux molécules d'alcènes adsorbées sur deux sites identiques voisins. En effet, une loi de vitesse dérivée d'un tel modèle serait du type $v = k\theta^2$. L'ordre de la réaction par rapport au réactif devrait donc varier entre deux, pour des faibles pressions, et zéro, pour de fortes pressions.

Par contre, comme nous le verrons par la suite (cf. chap. III), il est probable que le site actif soit constitué d'un seul atome de molybdène dont les

orbitales "d" vides permettent les transitions électroniques nécessaires à la disproportionation.

Pour expliquer une loi d'ordre inférieur ou égal à l'unité, il est indispensable d'admettre que le recouvrement des sites molybdène par une première molécule d'alcène soit total, et que cette première étape soit rapide ; alors deux mécanismes peuvent être envisagés.

1) Mécanisme de RIDEAL : l'étape lente est alors la réaction entre une molécule du cis-pentène-2 gazeux et une molécule du cis-pentène-2 adsorbé (site S'_1), (réaction 2). L'ordre correspondant doit alors être égal à l'unité.



2) Mécanisme de LANGMUIR-HINSHELWOOD : l'étape lente est alors le réarrangement électronique des deux molécules adsorbées sur le même site (réaction 3'), l'équilibre d'adsorption entre le cis-pentène-2 gazeux et le site S'_1 (réaction 2') étant rapidement atteint. L'ordre correspondant doit alors être inférieur à l'unité $v = K \frac{aP}{1+aP}$.



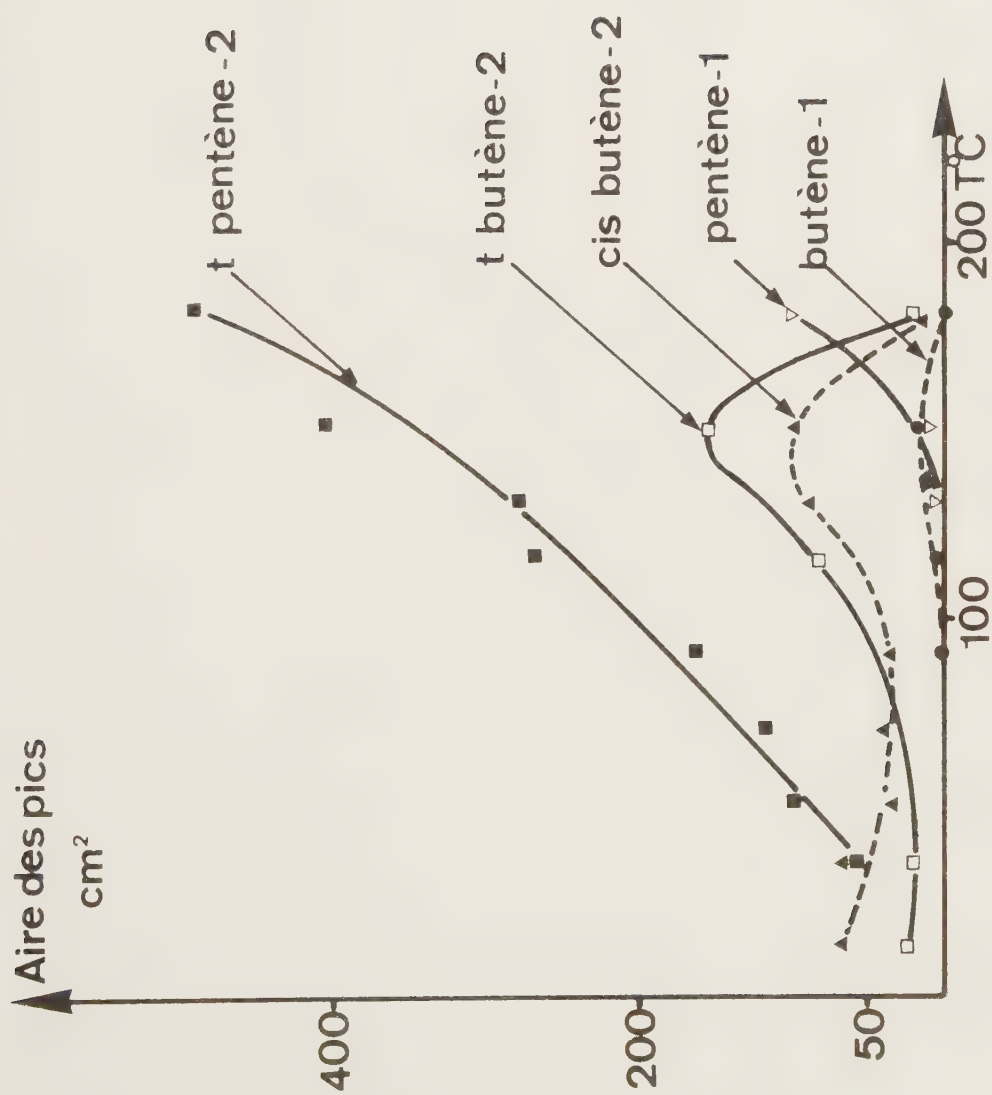


FIGURE 5. Distribution des produits de réaction en fonction de la température
(catalyseur C 9).

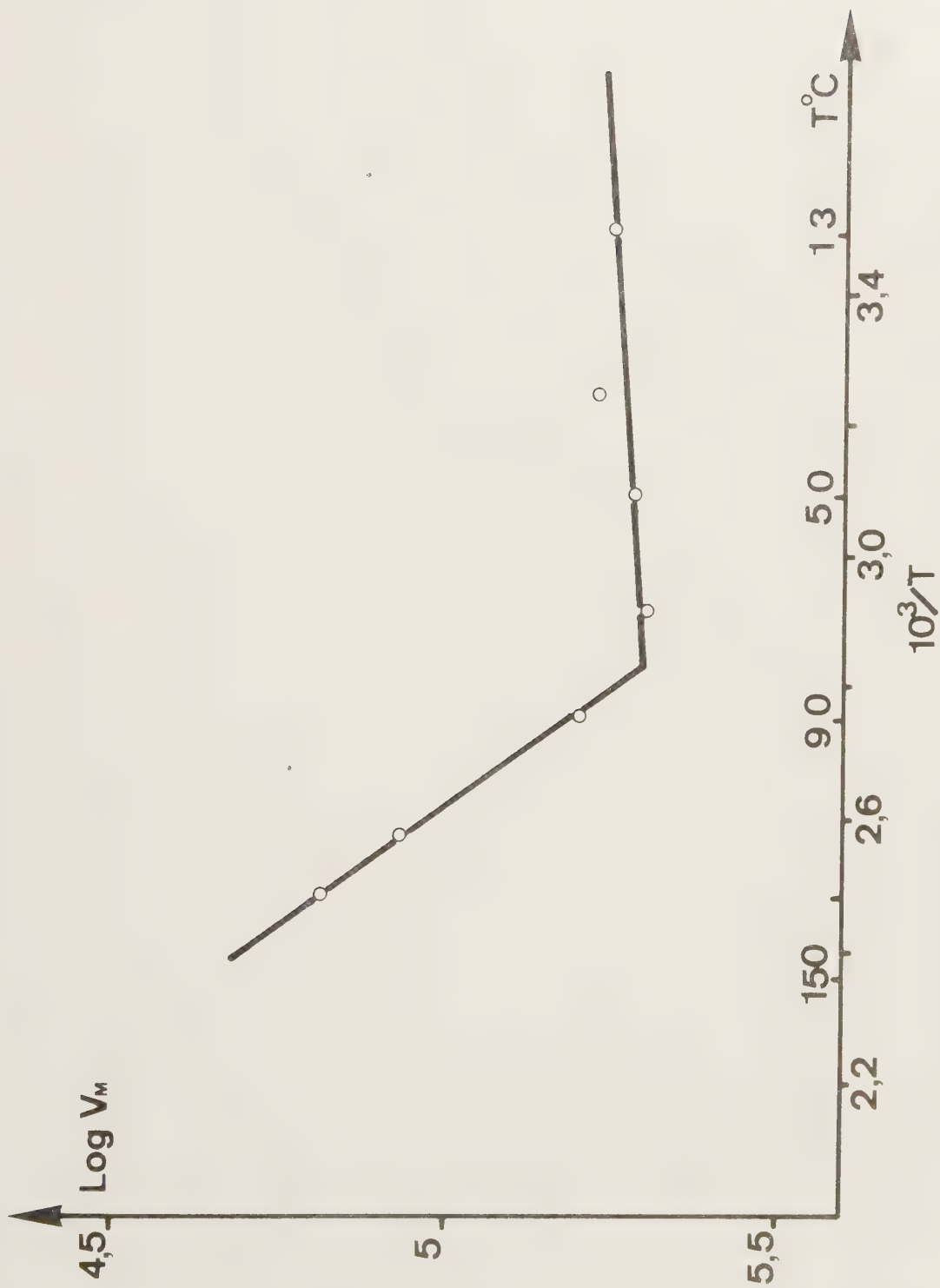


FIGURE 6 : Diagramme d'Arrhénius obtenu pour une pression de réactif de 55 torr (catalyseur C-9).

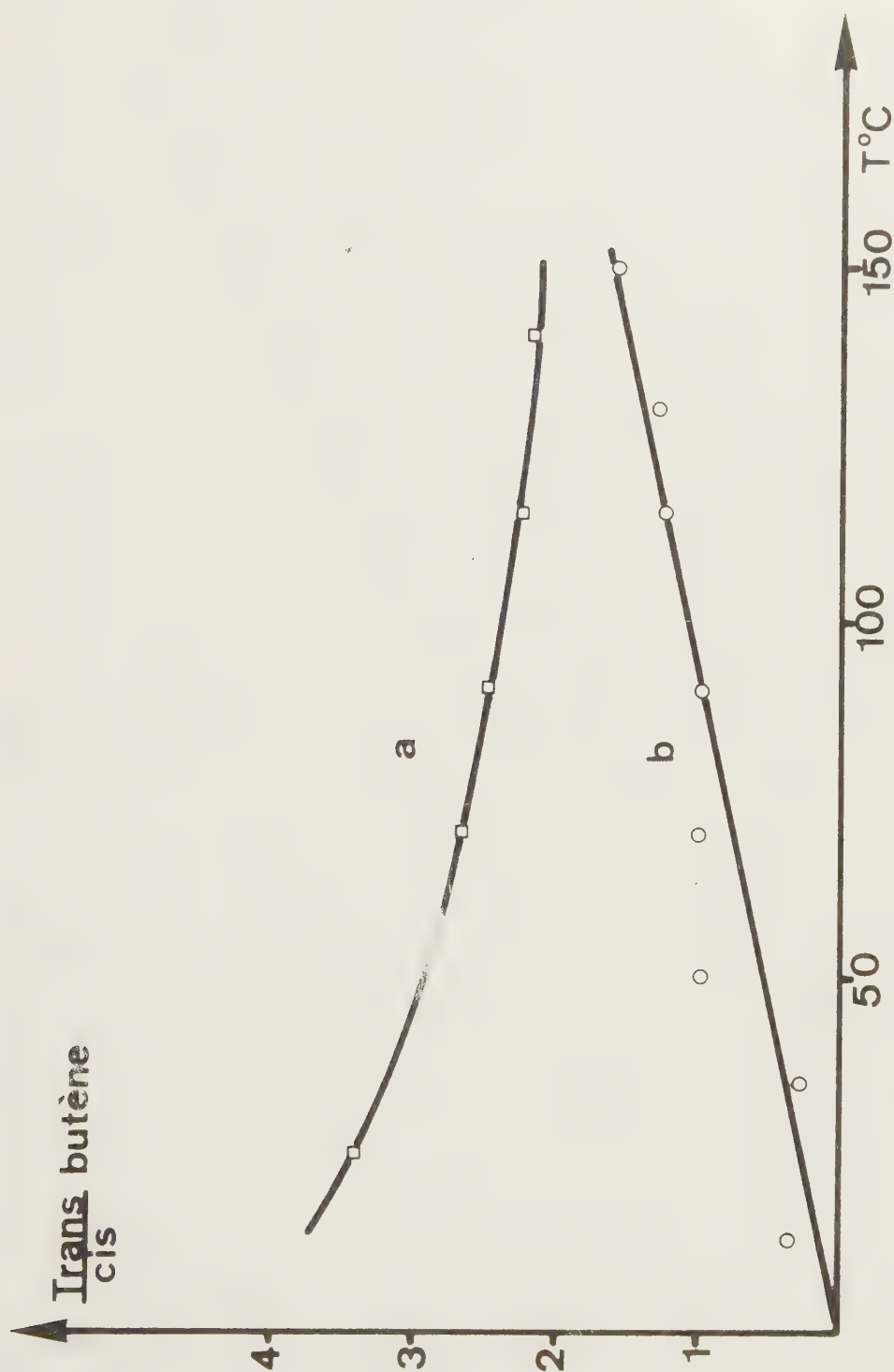


FIGURE 7. Influence de la température de réaction sur le rapport trans butène-2/cis butène-2.

a. Valeurs correspondant à l'équilibre thermodynamique
b. Valeurs expérimentales.

Il est intéressant de remarquer que dans les deux cas, l'étape lente (2 ou 3') fait intervenir le même complexe activé dans lequel les deux alcènes sont simultanément liés au même atome de molybdène (voir schéma). La différence entre les énergies apparentes d'activation observées pour les deux mécanismes s'explique alors de la façon suivante :

Dans le cas du mécanisme de RIDEAL (observé à températures supérieures à 90°C), la molécule de cis-pentène-2 gaz qui réagit avec le site S'₁ ne donne pas lieu à un phénomène d'adsorption préalable et l'énergie d'activation mesurée (8 Kcal/mole) représenterait la chaleur de formation du complexe actif $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \\ | & | \\ \text{Mo} & \text{O} \end{matrix}$.

Dans le cas du mécanisme de LANGMUIR-HINSHELWOOD observé à basse température, il y a équilibre d'adsorption du cis-pentène -2 et l'énergie apparente d'activation représente alors la chaleur de formation du complexe activé diminuée de la chaleur d'adsorption. Si l'on admet que l'adsorption physique constitue cette étape préalable (en effet $\frac{P}{P_0} \approx 0,1$ à 80°C pour $P = 300$ torr), cette chaleur d'adsorption est voisine de 7 Kcal/mole et l'énergie apparente d'activation est proche de 0 Kcal/mole.

CONCLUSIONS

- La disproportionation du cis-pentène-2 en butènes et hexènes a été étudiée dans un domaine de température compris entre 10°C et 180°C. Cette réaction s'accompagne de l'isomérisation du réactif et des produits.
- Une augmentation de la température ou de la pression du réactif a pour effet d'accélérer l'évolution du catalyseur par suite d'une réaction entre le cis-pentène-2 et le solide.
- Lorsque cette température dépasse 160°C, la réaction compétitive

d'isomérisation du cis-pentène-2 en trans-pentène-2 et pentène-1 devient alors prépondérante.

- Un abaissement de la température favorise la formation des isomères cis des produits de la réaction (conservation de l'isomérisation du réactif) bien que l'équilibre thermodynamique soit nettement en faveur des isomères trans.

- L'étude cinétique de la réaction de disproportionation a permis de mettre en évidence un changement de mécanisme aux environs de 90°C.

Entre 10°C et 90°C, la vitesse de disproportionation ne varie pas avec la température, l'ordre de la réaction par rapport au réactif est alors fractionnaire. Un mécanisme de LANGMUIR-HINSHELWOOD semble se produire.

Au-dessus de 90°C, l'ordre de la réaction par rapport au réactif est égal à l'unité et l'énergie d'activation correspondante est de 8 Kcal/mole. Un mécanisme de RIDEAL est alors proposé.

Dans les deux cas, l'étape lente ferait intervenir le même complexe activé dans lequel deux molécules du réactif sont liées au même ion molybdène.

D'un point de vue pratique, il est intéressant de remarquer l'absence d'évolution du catalyseur à très basse température (10°C), sa remarquable sélectivité et sa haute activité.

CHAPITRE III

MISE EN EVIDENCE DES CENTRES ACTIFS PAR RESONANCE

PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

III. 1 - INTRODUCTION

Les catalyseurs à base de Mo déposé sur alumine, silice ou oxyde de magnésium, ont été déjà étudiés par de nombreux auteurs (42, 43, 44, 45) au moyen de la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.).

Cette technique permet en effet de détecter toute espèce paramagnétique présente à la surface ou dans le réseau d'un solide. Dans le cas du molybdène supporté, plusieurs réactions conduisent à des espèces paramagnétiques décelables par R.P.E.

a) Réduction du cation Mo^{6+} en une espèce paramagnétique Mo^{5+} .

b) Interaction du cation Mo^{6+} avec des hydrocarbures à faible potentiel d'ionisation tel que le pérylène, qui conduit à la formation d'un complexe de transfert de charge paramagnétique.



c) Intéraction entre l'oxygène et des ions Mo^{5+} présents sur le catalyseur.



Cette technique nous apparaît donc convenable pour essayer de caractériser la nature des centres actifs en disproportionation, puisqu'il est établi que l'existence du site actif est nécessairement liée à la présence de molybdène sur alumine (33). Il importe cependant de préciser que le paramagnétisme de l'ion Mo^{4+} n'ayant pas été observé (42), la présence d'un tel cation ne peut être détectée par R.P.E.

La comparaison des propriétés oxydo-réductrices de solides différents ou différemment traités et de leurs activités catalytiques devrait nous permettre de caractériser la nature des sites actifs.

III. 2 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

a) Résonance paramagnétique électronique :

Les spectres sont enregistrés, soit à température ambiante, soit à 77°K, à l'aide d'un spectromètre Varian (V-4502). Celui-ci, possède une double cavité rectangulaire ; l'une contient l'échantillon, l'autre la référence constituée par un grain de diphényl-picryl-hydrazile (D.P.P.H.) ayant un facteur $g = 2,0036$, ce qui permet de déterminer les valeurs du facteur g pour les différents échantillons étudiés.

La solution benzénique de pérylène est préparée de la manière suivante : le benzène est d'abord séché sur fils de sodium ; puis purifié au contact d'une silice-alumine calcinée au préalable à 500°C ⁽⁴²⁾. Le pérylène est alors mis en solution dans le benzène à raison de 10^{-2} mole/l. L'oxygène dissous est éliminé par refroidissement de la solution à la température de l'azote liquide suivi d'une désorption sous vide, cette opération étant répétée quatre fois. La solution exempte d'oxygène est alors versée dans les ampoules qui sont ensuite scellées.

La valeur absolue de la teneur en radicaux paramagnétiques est évaluée à partir d'un échantillon de concentration connue de diphényl-picryl-hydrazil ou de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

b) Cinétique :

Les techniques expérimentales ont déjà été décrites dans le chapitre précédent.

Le mode opératoire de réduction du catalyseur a été le suivant : 200 mg de solide sont soumis à un balayage d'azote pendant 1h à 580°C après l'oxydation préalable à cette température, le réacteur est fermé et refroidi à la température de réduction désirée. L'hydrogène est alors envoyé sur le catalyseur un temps donné et le réacteur est de nouveau purgé à l'azote pendant environ 10 minutes avant d'être refroidi à la température de réaction.

III. 3 - INTERACTION DU CIS-PENTENE-2 AVEC LE CATALYSEUR

La mise en contact d'un catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C-9) avec le cis-pentène-2 s'accompagne de l'apparition d'un signal paramagnétique anisotrope qui a déjà été observé par de nombreux auteurs ^(42, 46, 47, 48). Ce signal (voir Fig. 8), dont la formation peut être également causée par une calcination sous vide à haute température ⁽⁴²⁾ des catalyseurs au molybdène, a été attribué par Naccache et Coll. ⁽⁴³⁾ à la présence de l'espèce paramagnétique Mo^{5+} . Dans le cas du catalyseur commercial l'anisotropie du signal permet de déterminer les facteurs



FIGURE 8. Spectre R.P.E. du Mo^{5+} .

$g_{\perp}$ et $g_{\parallel}$.

$$g_{\parallel} = 1,955$$

$$g_{\perp} = 1,914$$

Ces valeurs sont très proches de celles obtenues pour les catalyseurs de la série D.

Naccache et Coll. (45) admettent que l'ion Mo^{5+} est situé dans des sites octaédriques ouverts de symétrie C_4V .

Il a été constaté que les ions Cu^{2+} (49) et V^{4+} (50) d'une alumine γ occupent également les sites octaédriques vacants de l'alumine.

La présence d'une espèce Mo^{5+} par interaction de notre catalyseur avec le réactif peut avoir deux origines possibles.

- Formation d'un complexe de transfert de charge paramagnétique entre les sites Mo^{6+} fortement oxydants et le cis-pentène-2 dont le potentiel d'ionisation est égal à 9,11 eV. Cependant, un tel complexe, s'il existe, devrait être caractérisé également par l'espèce paramagnétique cis-pentène-2⁺ que nous n'avons pu déceler.

- Réduction du site $\text{Mo}^{6+} - \text{O}^{2-}$ par le réactif conduisant à une espèce organique oxydée dont la concentration est évidemment trop faible pour pouvoir être détectée par les techniques analytiques classiques.

Par double intégration du signal Mo^{5+} (Fig. 8), il nous a été possible de déterminer la concentration de Mo^{5+} , après mise en contact du catalyseur avec le cis-pentène-2, durant des intervalles de temps croissants et à différentes températures.

L'influence de la température de réaction sur la concentration du Mo^{5+} en fonction du temps est représentée sur la figure 9.

Pour un temps de contact donné, cette concentration est une fonction croissante de la température, et pour une température donnée, elle est fonction croissante du temps.

Il nous a été possible, à partir de courbes de la figure 9 de calculer la vitesse de réduction V_R des ions Mo^{6+} par dérivation de la fonction $\text{Mo}^{5+} = f(\text{temps})$. Cette vitesse de réduction est comparée sur la figure 10 avec la vitesse de disproportionation V_D dans des conditions de température et de pression sensiblement voisines.

Trois observations peuvent être faites en ce qui concerne ces résultats :

1) L'évolution de V_R au cours du temps est sensiblement du même type que l'évolution de V_D . Ce résultat signifie que les deux réactions ont lieu sur

le même site qui ne peut être que Mo^{6+} .

2) V_R étant sensiblement égale à $10^{-3} V_D$, nous pouvons conclure que le site Mo^{6+} effectue 10^3 disproportionations avant d'être réduit en l'espèce Mo^{5+} .

3) Dans le chapitre II, nous avons pu montrer que l'évolution du catalyseur était due à une réaction entre le cis-pentène-2 et le solide, sans conclure quant à la nature de cette réaction. Il semble donc, au vu de ce résultat, qu'il s'agit de la réduction de l'ion Mo^{6+} en Mo^{5+} par le réactif.

Nous avons pu également déduire des courbes de la figure 9 une énergie apparente de réduction de Mo^{6+} en Mo^{5+} de 5 Kcal/mole dans un domaine de température allant de 25°C à 200°C, pour une pression de réactif de 400 torrs. Il est important de signaler qu'à basse température (entre 25°C et 100°C), l'énergie apparente d'activation de la disproportionation est voisine de zéro alors que celle de réduction n'est pas nulle. Si la baisse de l'activité catalytique est bien due à la réduction de l'ion Mo^{6+} en Mo^{5+} , à basses températures, une absence presque totale de cette évolution doit être attendue, c'est ce que nous avons effectivement observé.

III. 4 - INFLUENCE D'UN TRAITEMENT PREALABLE DU CATALYSEUR PAR L'HYDROGENE

D'après les résultats précédents, il semble que l'ion Mo^{6+} constitue le site actif du catalyseur. Ce résultat peut paraître surprenant si l'on se réfère à certaines données de la bibliographie. En effet, FURUKAWA et Coll. (36) ont étudié la disproportionation du propylène sur des catalyseurs à base de molybdène déposé sur alumine : un traitement préalable du catalyseur par l'hydrogène à 300°C a pour effet d'augmenter l'activité du solide par rapport à une activation sous air à 500°C. Un tel traitement réducteur effectué à 400°C ou 500°C a pour effet de diminuer considérablement l'activité du catalyseur. FURUKAWA conclut alors que le site actif est un ion molybdène situé dans le réseau de l'alumine et dont le degré d'oxydation est intermédiaire entre 6 et 4. Il nous a donc paru intéressant d'étudier par R.P.E. la réduction de notre solide sous hydrogène et l'activité catalytique résultant d'un tel traitement.

A 400°C, comme on peut le voir sur la figure 11a, la concentration en Mo^{5+} du solide C9 est une fonction croissante du temps de réduction. Nous avons donc étudié l'activité catalytique du solide C9 ayant subi des traitements similaires par l'hydrogène, pendant 1, 2 et 15 mn. (voir figure 11b). Après une minute de réduction, l'activité catalytique est diminuée de plus de la moitié de sa valeur initiale, alors qu'après 2 minutes de mise en contact, l'activité catalytique est considérablement abaissée et sa valeur demeure

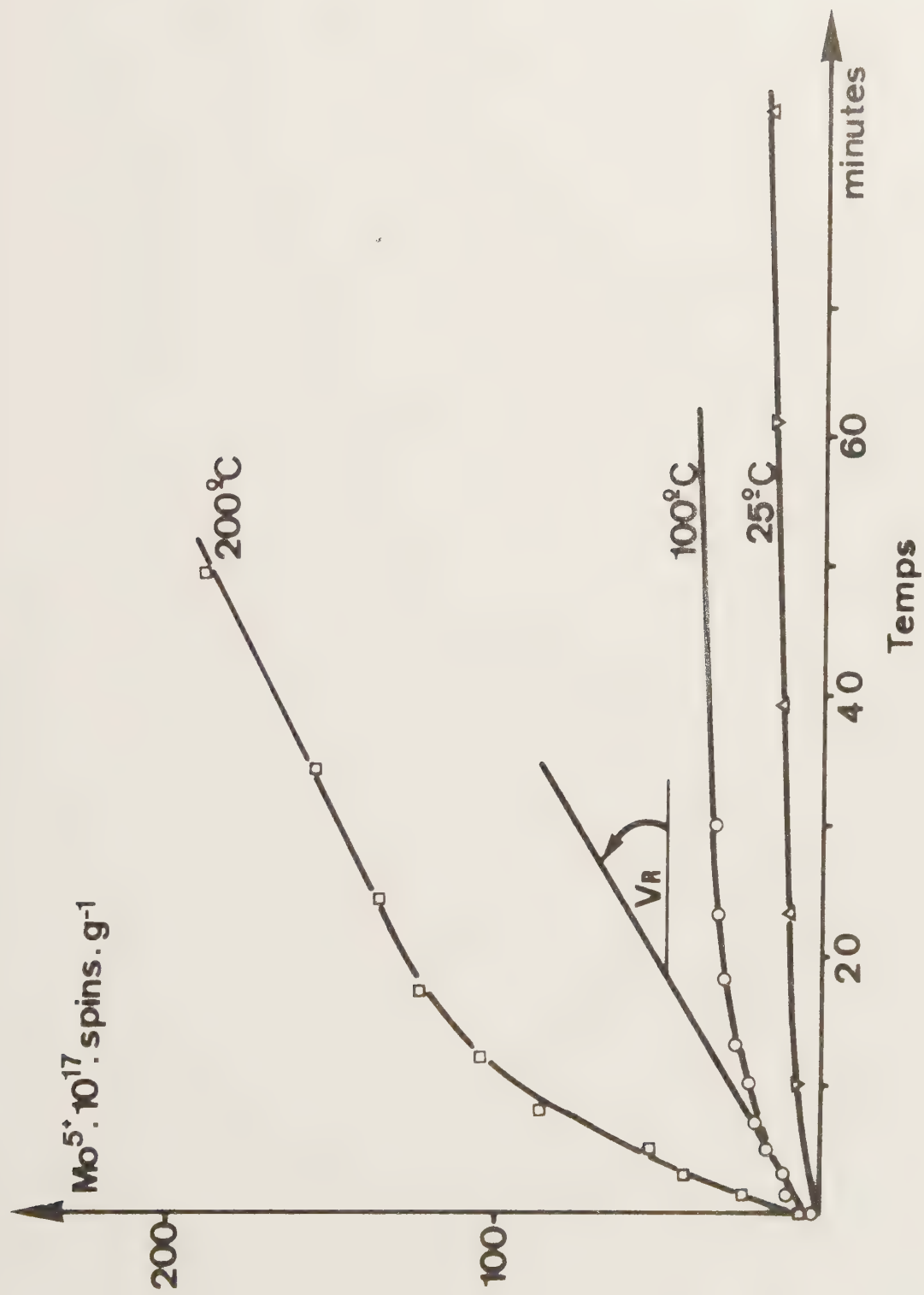


FIGURE 9. Interaction du cis pentène-2 avec le catalyseur C 9 à différentes températures : évolution au cours du temps de la concentration en Mo^{5+} .

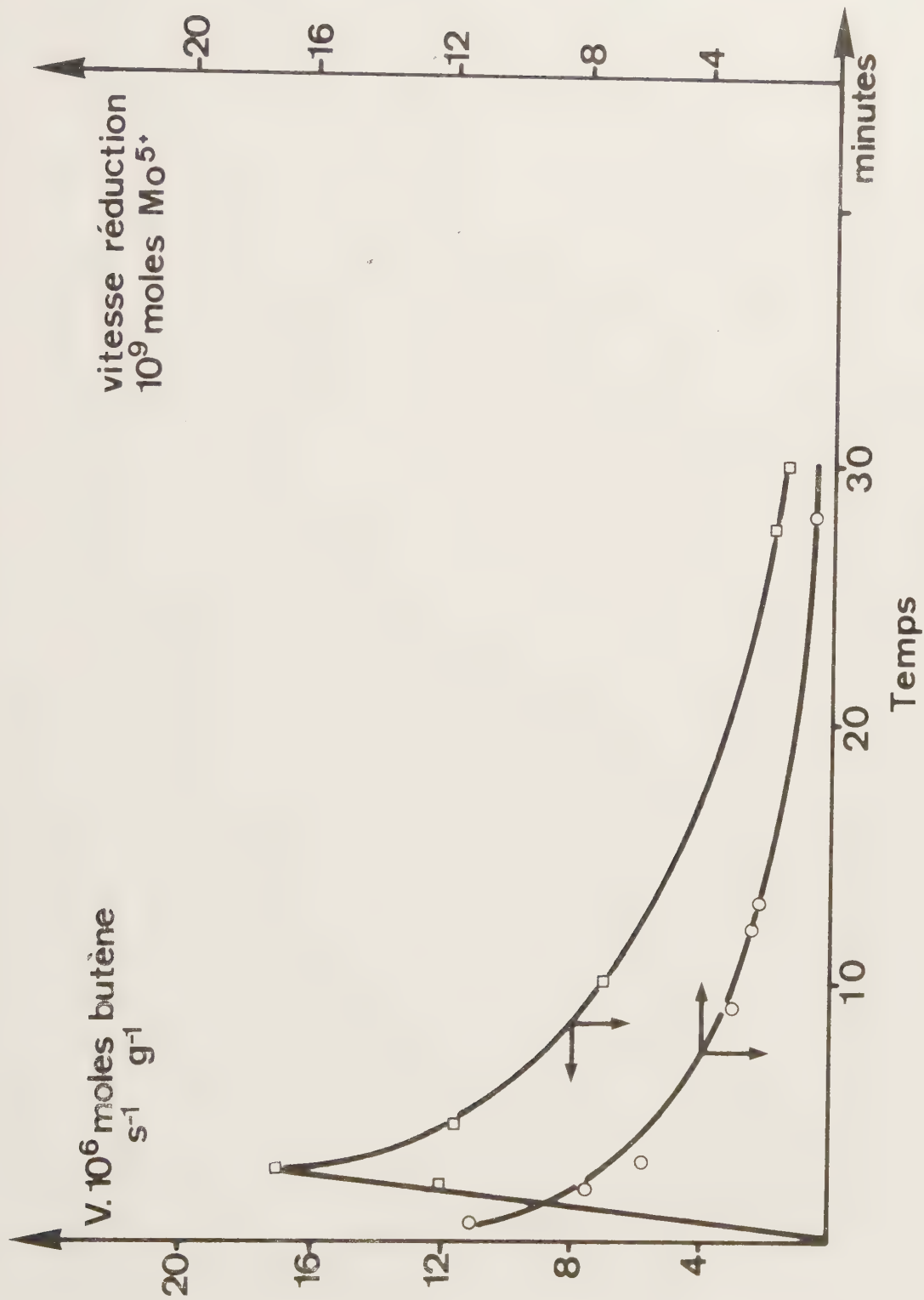


FIGURE 10. Comparaison de l'évolution au cours du temps des vitesses de réduction (V_R) et de disproportionation V_D ; V_D : $T^\circ = 90^\circ\text{C}$ $P = 300 \text{ torr}$; V_R : $T^\circ = 100^\circ\text{C}$ $P = 400 \text{ torr}$.

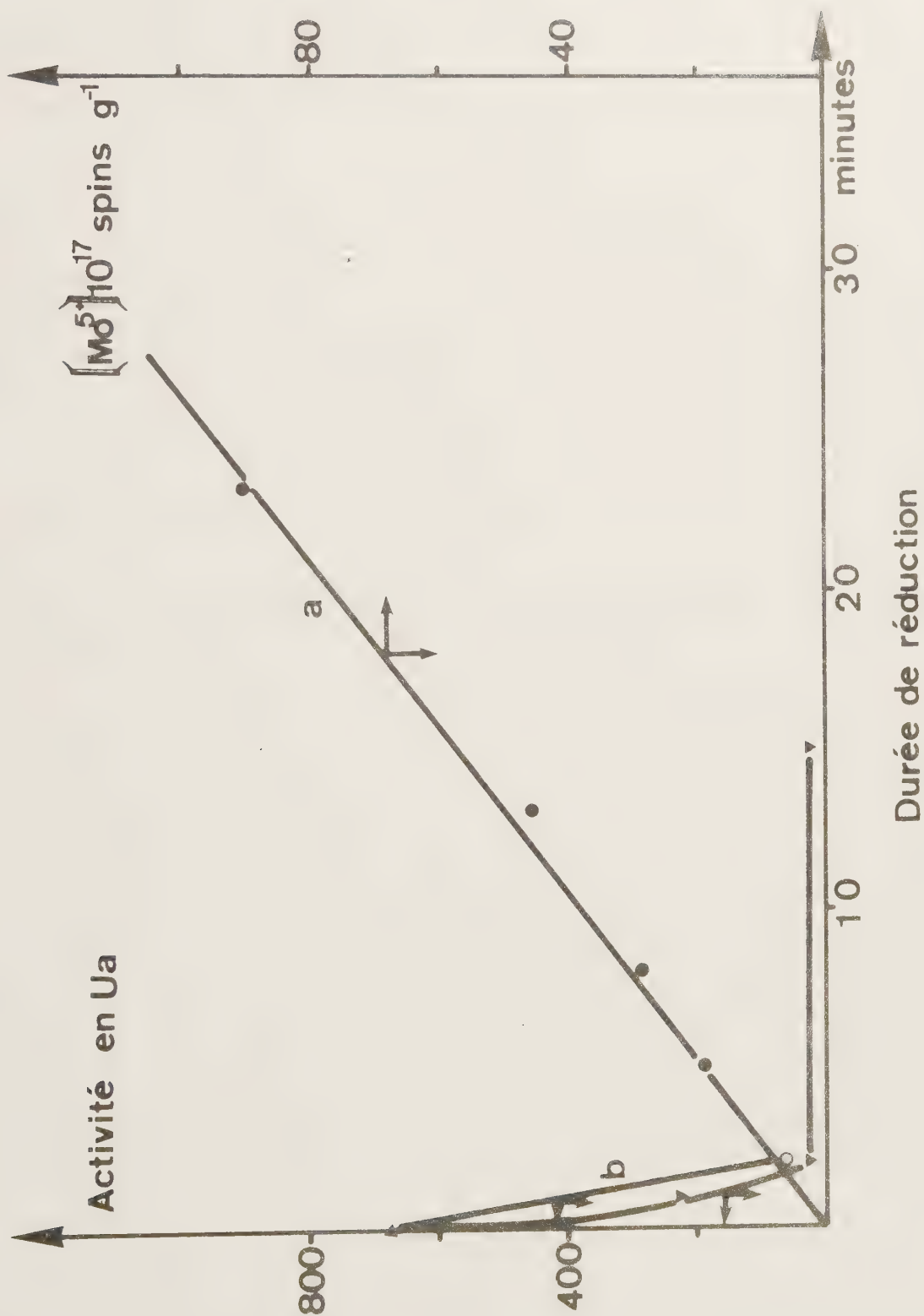


FIGURE 11 : Influence de la durée d'un traitement préalable réducteur à l'hydrogène sur l'activité catalytique :
a - concentration en Mo^{5+}
b - activité disproportionante

constante et indépendante du temps de réduction. Si la réduction est effectuée à 300°C pendant 2 minutes, la chute d'activité est également très prononcée, ce qui est en désaccord avec le résultat de FURUKAWA. Une réduction par l'hydrogène à 115°C ne semble pas modifier l'activité catalytique. En aucun cas, nous n'avons constaté un effet promoteur de l'hydrogène sur l'activité catalytique de nos solides, ce qui confirme l'hypothèse déjà émise dans le paragraphe précédent.

Nous avons étudié également les variations de l'activité catalytique en fonction de la nature des gaz utilisés pendant le traitement préalable à la température standard (580°C) et nous avons constaté qu'avec un catalyseur frais, l'activité catalytique est beaucoup plus grande quand le gaz utilisé est l'oxygène au lieu de l'azote. Dans le cas où le catalyseur a subi une évolution prononcée, la régénération est totale s'il est traité sous courant d'oxygène à 580°C, tandis que si nous utilisons l'azote, la régénération de l'activité catalytique n'est pas possible, ce qui nous indique qu'il est nécessaire d'oxyder le catalyseur pour le rendre actif.

III. 5 - INFLUENCE DES PROPRIETES OXYDANTES DES CATALYSEURS SUR LEUR ACTIVITE CATALYTIQUE

Le nombre des sites oxydants présents sur un solide catalytique peut être évalué par le nombre de radicaux positifs obtenus après adsorption de composés aromatiques à faible potentiel d'ionisation. La force de ces sites est caractérisée par le potentiel d'ionisation des composés aromatiques susceptibles d'être oxydés par le catalyseur. Si l'on considère le pérylène dont le potentiel d'ionisation est égal à 6,83 eV, l'affinité électronique des sites présents à la surface des alumines n'est pas suffisante pour former un complexe de transfert de charge paramagnétique, alors qu'un catalyseur à base de molybdène déposé sur alumine est capable d'ioniser le pérylène, l'anthracène et même le benzène (voir fig. 12).

Le molybdène présent dans certaines cavités superficielles de l'alumine semble donc être responsable de l'activité oxydante de ces solides (43).



Nous avons donc utilisé cette réaction afin de mesurer l'évolution du nombre des sites Mo^{6+} de nos solides en fonction de la température du traitement préalable et de leur teneur en molybdène.

III. 5 - a - Influence de la température du traitement préalable :

Cette étude effectuée avec le catalyseur C9 a conduit aux résultats représentés sur la figure 13 a. Pour des températures inférieures à 560°C environ, la concentration en ion Pe^+ est fonction croissante de la température, alors qu'au-delà de 560°C, elle décroît progressivement. La courbe représentant la variation de V_M , Fig. 13b, en fonction de ce même paramètre présente également un maximum vers 600°C. Ce résultat confirme à nouveau la relation très étroite qui existe entre activité catalytique et pouvoir oxydant du solide.

III. 5 - b - Influence de la teneur en Mo :

DUFAUX ⁽⁴²⁾ a montré que dans le cas du catalyseur au Mo déposé sur alumine γ , le réseau du support peut se combiner avec l'oxyde de molybdène dans une configuration stoechiométrique formant ainsi un solide mixte $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ où les ions Mo^{6+} occupent des sites vacants de l'alumine : il a constaté que ces solides ont des propriétés oxydo-réductrices qui varient en fonction de la teneur en Mo déposé. Ainsi, il a montré que les solides contenant des concentrations de molybdène supérieures à 9 % ne présentent plus de propriété réductrice, vis-à-vis du TCNE. L'analyse par diffraction des rayons X permet de déceler la présence d'oxyde de molybdène déposé sur la surface du support pour des taux de molybdène supérieurs à 12 %. Il a montré également que l'oxyde de molybdène a pour effet, non seulement d'augmenter le nombre de sites accepteurs d'électrons présents à la surface des solides, mais également de faire croître leur force oxydante et, que les solides présentent un maximum d'activité oxydante (voir fig. 14b) vis-à-vis du pérylène, de l'anthracène, de la benzidine, etc... pour un pourcentage de Mo déposé de 6 à 7 %.

Nous avons donc trouvé intéressant de faire une étude comparative entre l'activité oxydante de ces solides ($D_{2,5}$ à D_{12}), et leur activité catalytique vis-à-vis de la disproportionation. Les résultats sont schématisés sur la courbe (a) de la figure 14. Là encore, il existe un parallélisme entre le nombre de sites oxydants et l'activité catalytique.

III. 5 - c - Interprétation :

Le parallélisme entre l'évolution de l'intensité du signal du pérylène⁺, donc du nombre de sites oxydants et l'activité catalytique a donc été observé, aussi bien lorsque l'on fait varier la température du traitement préalable que la teneur en molybdène. Il importe maintenant de définir la nature de ce site oxydant.

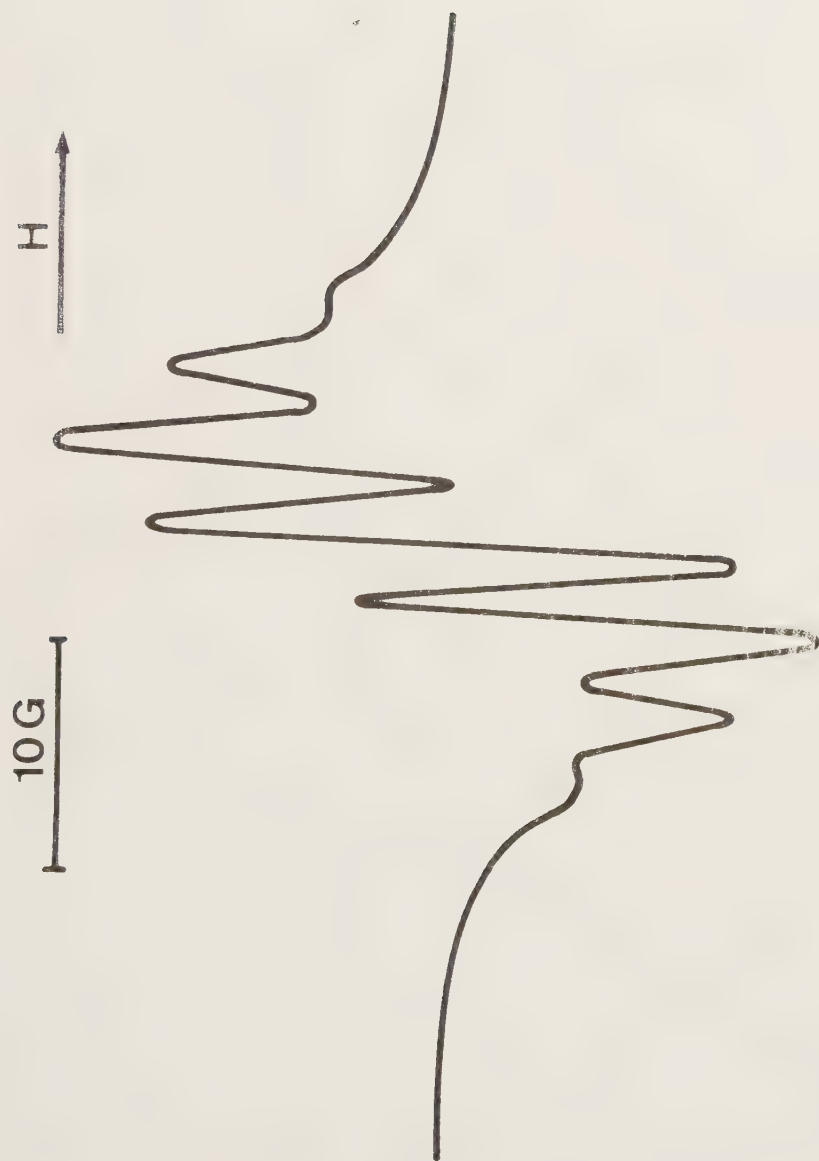


FIGURE 12. Spectre R.P.E. du pérylène.

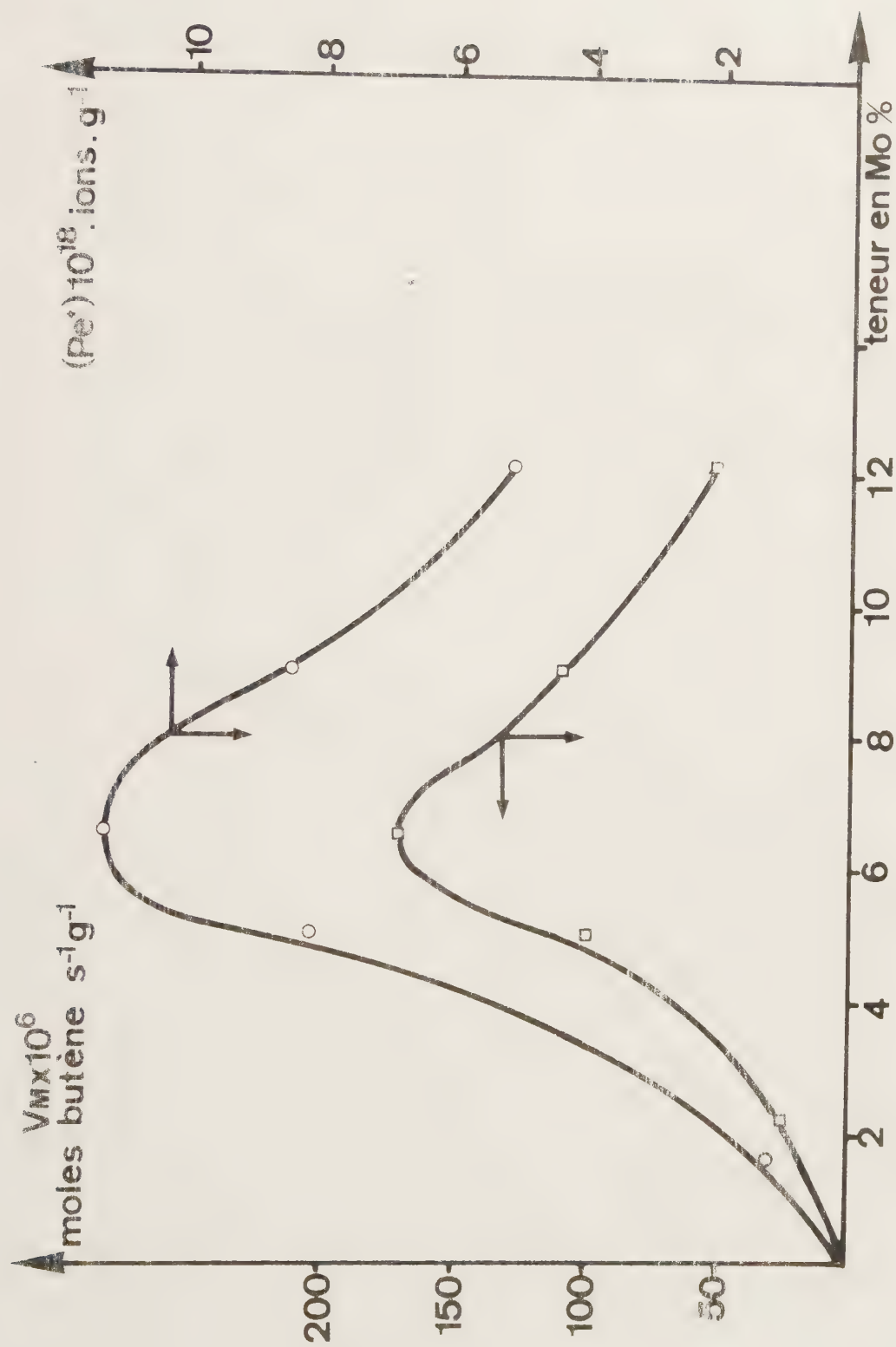


FIGURE 13. Influence de la température du traitement préalable du catalyseur L.H.,
 a. Sur l'activité oxydante
 b. Sur l'activité catalytique.

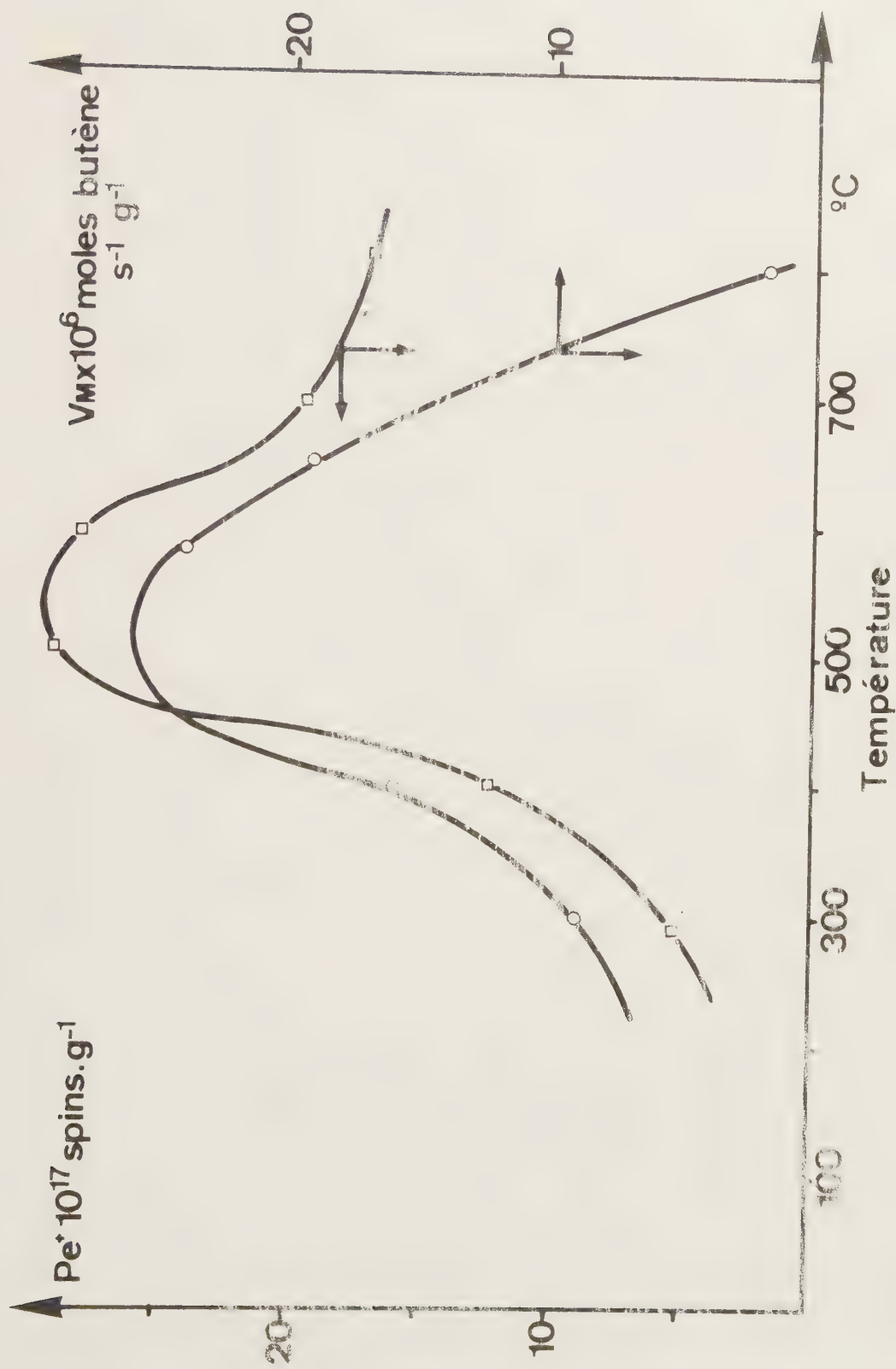


FIGURE 14. Influence de la teneur en Mo

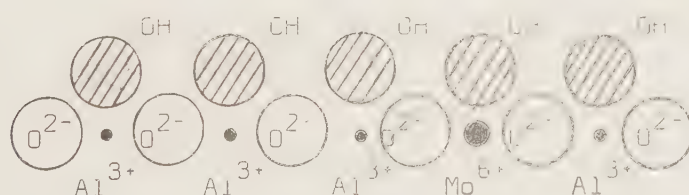
a. sur l'activité oxydante (d'après Dufaux (42))

u. sur l'activité catalytique.

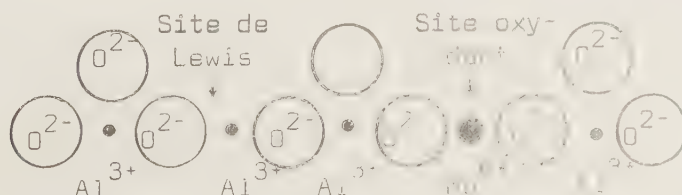
NACCACHE et Coll. (43) ont étudié l'influence de la température du traitement préalable sur la concentration en ion Pe^+ , et observent également un maximum vers $560^\circ C$. Ils interprètent l'augmentation de l'intensité du signal de la façon suivante : le pouvoir oxydant des catalyseurs Mo/Al_2O_3 serait dû, comme dans le cas des alumines, à la présence des sites acides de Lewis, et le molybdène aurait pour effet d'exalter le caractère "oxydant" de ces sites acides de la même façon que l'oxygène (43). Par conséquent, une augmentation de la température du traitement préalable qui a pour effet une déshydratation progressive du catalyseur, libère un nombre croissant de sites acides de Lewis au caractère oxydant exalté. Au-delà de $560^\circ C$, ils attribuent la baisse du nombre des ions Pe^+ formés à une diminution progressive de la concentration en ions Mo^{6+} par suite de la distillation de MoO_3 et du changement de structure du support.

Il est bien établi dans le cas de la disproportionation des oléfines, que le centre actif est lié à la présence du molybdène (33). En aucun cas des sites à caractère oxydant marqué, tels qu'il en existe sur silices-alumines ne sont capables de provoquer la disproportionation, en l'absence de tungstène, molybdène ou rhénium.

En conséquence, nous pouvons également interpréter nos résultats en associant le pouvoir oxydant vis-à-vis du pérylène, ainsi que l'activité catalytique à l'ion Mo^{6+} . Lorsqu'il se trouve en faible teneur, il est probablement situé dans une cavité libre du réseau de l'alumine (voir également III - 6). Quand le solide n'est pas suffisamment déshydraté, l'ion molybdène doit être recouvert de molécules d'eau ou de groupements OH comme les autres ions Al^{3+} du solide :



Une déshydratation poussée du catalyseur (par exemple à $560^\circ C$) a pour effet de libérer les ions Al^{3+} ou Mo^{6+} avec ou sans formation de défaut (51)



A une température supérieure à 580°C, le molybdène peut alors être extrait de l'alumine, ce qui explique la baisse d'activité observée alors.

CONCLUSIONS

Les sites responsables de l'activité catalytique semblent être les ions Mo^{6+} pour les raisons suivantes :

1) La réduction de Mo^{6+} en Mo^{5+} par le cis-pentène-2 coïncide avec la baisse d'activité catalytique.

2) La réduction sous hydrogène de Mo^{6+} en Mo^{5+} s'accompagne d'une perte importante d'activité catalytique.

3) L'activité catalytique évolue parallèlement à la concentration en ions Pe^+ , quelles que soient la température du traitement et la teneur en molybdène.

4) Seul le traitement par l'oxygène à haute température est capable de régénérer quantitativement le catalyseur.

Il semble que cet ion molybdène soit inclus dans une cavité de l'alumine. La déshydratation du solide a pour effet de le rendre accessible. La R.P.E. ne nous permettant pas d'accéder à la symétrie de ce cation, cette détermination mérite une autre étude.

CHAPITRE IV

ESSAI DE DETERMINATION DE LA SYMETRIE DE L'ESPECE ACTIVE

PAR SPECTROMETRIE U.V.

IV. 1 - INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, la comparaison des résultats cinétiques avec les propriétés oxydantes de nos solides, nous a amené à postuler que l'ion Mo^{6+} présent dans des sites vacants de l'alumine était responsable de l'activité disproportionnante du catalyseur. Cependant, si l'on se réfère aux données de la bibliographie, le degré d'oxydation du métal de transition ne semble pas être un paramètre déterminant : en effet, en catalyse homogène, des complexes de tungstène $+6$ tel que WCl_6 , (52, 53, 54) du molybdène $+2$ tel que $\text{Mo}(\text{PY}_3)_2(\text{NO})_2\text{Cl}_2$ (55) ou du tungstène "0" tel que $\text{W}(\text{CO})_5\text{PY}_3$ (56) sont tous très actifs. Si l'on considère que la disproportionation implique un transfert d'électrons de l'oléfine sur des orbitales moléculaires de l'ion métallique, les différences entre les niveaux énergétiques de ces orbitales et les différences de symétrie doivent être des paramètres très importants. La spectrométrie U.V. peut nous permettre de les préciser.

En effet, toute configuration d^n d'un atome ou d'un ion est scindée en un certain nombre d'états caractérisés chacun par un couplage spin-orbite et issus de l'interaction coulombienne ; ces divers états spectroscopiques de l'ion sont dégénérés quand celui-ci n'est pas soumis à un champ extérieur. Si le cation est situé dans un réseau, ces états se scindent en plusieurs groupes non équivalents de façon parfaitement déterminée par la symétrie de l'environnement. La théorie des groupes permet de prévoir le nombre et le caractère de symétrie des niveaux issus de chaque état spectroscopique. Les deux modèles utilisés pour déterminer le dédoublement des états spectroscopiques des ions sont, d'une part, le modèle du champ cristallin dans lequel la liaison métal-coordonat est considérée comme totalement ionique et d'autre part, la théorie du champ de coordinance, plus complète, qui tient compte du caractère covalent des liaisons. La spectrométrie U.V. permet alors de trouver les transitions entre les diverses orbitales "d" résultant de l'application du potentiel créé par les coordinats les plus proches de l'atome central.

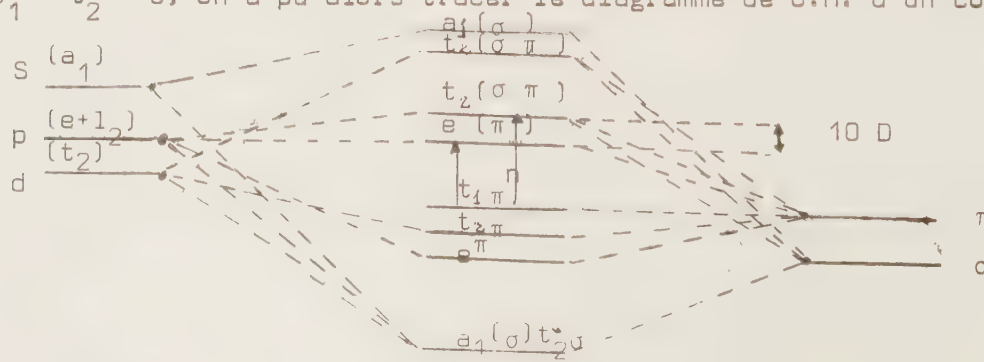
En fait, seule la connaissance du diagramme des orbitales moléculaires permettra de déterminer non seulement les transitions d-d, mais aussi les transitions résultants de transferts de charge. Ces derniers caractérisent des transferts d'un électron d'une orbitale à prédominance coordinaat à une orbitale à prédominance métal (ou phénomène inverse). Le diagramme des orbitales moléculaires donc les transitions observées, dépend non seulement du nombre et de la nature des coordinaats, mais aussi de la géométrie de l'environnement.

IV. 2 - STRUCTURE ELECTRONIQUE DU MOLYBDENE

Le molybdène possède la configuration électronique $[\text{Kr}] (4d)^5 (5s)^1$, c'est-à-dire que l'ion $\text{Mo}^{6+} [\text{Kr}] (4d)^0$ n'est pas susceptible de présenter de transition d-d ; les seules transitions U.V. que nous devons considérer seront les transferts de charge coordinaat Métal ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$), l'énergie du transfert dépendant de la symétrie du champ cristallin. L'ion $\text{Mo}^{5+} [\text{Kr}] (4d)^1$ présentera, en plus des transferts de charge déjà cités, des transitions "d-d" dont le nombre et la position dépendent de la symétrie.

IV. 3 - DIAGRAMME DES NIVEAUX D'ENERGIE DES ORBITALES MOLECULAIRES POUR UN COMPLEXE DE SYMETRIE DONNEE.

Dans une molécule, les orbitales atomiques de l'ion central et des coordinaats ont une certaine symétrie et on a pu déterminer comme doivent se combiner les orbitales atomiques (O.A.) pour donner les orbitales moléculaires (O.M.) dans une symétrie donnée. Par exemple, dans le cas d'une symétrie tétraédrique (T_d), les liaisons σ seront formées de combinaisons linéaires d'O.A. de symétrie a_1, t_2 (57, 58, 59) alors que les liaisons π seront formées d'O.A. de symétrie $t_1 + t_2 + e$. Par ailleurs, les O.A. du métal ont les symétries suivantes : orbitales $p = t_2$; orbitales $s : a_1$; orbitales $d : t_2 (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) + e (d_{z^2}, d_{x^2 - y^2})$ (levée de dégénérescence des orbitales d dans le champ T_d). Les orbitales σ ($p\sigma$ ou $sp\sigma$) et π des coordinaats ont respectivement les symétries $a_1 + t_1$ et $t_1 + t_2 + e$, on a pu alors tracer le diagramme de O.M. d'un complexe T_d .



Dans ce diagramme, on envisage la possibilité pour les orbitales $p(t_2)$ et $d(t_2)$ de former aussi bien des OM_σ que des OM_π .

On voit sur un tel diagramme que l'orbitale $t_1 (\pi^n)$ est non liante. On peut envisager des transferts de charge de cette orbitale aux orbitales anti-liantes non pleines, telles que $e(\pi^*)$ et $t_2 (\sigma^* \pi^*)$ (60, 61).

D'une façon analogue, on peut construire le diagramme des O.M. dans le cas d'un composé de symétrie octaédrique (Oh) (57).

IV. 4 - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

L'étude des spectres d'absorption dans les domaines U.V. et visible de corps opaques nécessite l'emploi d'un spectromètre de réflexion diffuse. Nous avons utilisé un appareil OPTICA MILANO CF4 NI utilisant la sphère de diffusion de PULFRICH (62). Le domaine de longueur d'onde s'étend de 200 m μ à 2,5 μ . Les échantillons peuvent être pastillés sous 100 kg/m². Le support pur constitue la référence.

La cellule de mesure, décrite par ailleurs (65), permet de faire des traitements thermiques sous atmosphère contrôlée ou sous vide. Les spectres sont pris après refroidissement de l'échantillon à température ambiante.

IV. 5 - DETERMINATION DE LA SYMETRIE DE Mo^{6+} DEPOSE SUR DIFFERENTS SUPPORTS

Afin d'essayer de déterminer la coordinence de Mo^{6+} présent dans le catalyseur Co-Mo déposés sur $Al_2O_3 \gamma$, (C-9), nous avons comparé ce solide à divers composés à base de Mo déposé sur $Al_2O_3 \gamma$, MgO , SiO_2 .

Les figures (15) et (16) montrent les spectres d'absorption U.V. des divers solides étudiés. Pour Mo/MgO , le maximum d'absorption est entre 220-260 m μ alors que pour Mo/SiO_2 , on a une bande large vers 320-340 m μ . Dans le cas des solides Mo/Al_2O_3 ou $Mo-Co/Al_2O_3$, on a deux bandes dont les maximums sont situés vers 300 m μ (bande I) et vers 250-270 m μ bande II.

L'ensemble de ces résultats est résumé dans le tableau I.

TABEAU I

Solide	Teneur en Mo %	Maxima d'absorption m μ
Mo/SiO_2	1,12	320
Mo/SiO_2	7,23	320-340
Mo/SiO_2	9,82	320-340
Mo/MgO	5	220-260

Mo/Al ₂ O ₃ γ	2,2	240-260, 300
Mo/Al ₂ O ₃ γ	5,5	270, 300
Mo/Al ₂ O ₃ γ	6,6	270, 300
Mo/Al ₂ O ₃ γ	12,1	260 à 300
Mo-Co/Al ₂ O ₃	9	260, 300 (540, 580, 640)*

* transitions dues au Co

L'attribution de telles bandes peut être faite en utilisant certaines données de la bibliographie (60, 64) : - on connaît en effet des composés du Mo⁶⁺, pour lesquels la coordinence du cation est bien établie, ainsi que les bandes d'absorption U.V. de ces différents composés. Comme le montre le tableau IIa une coordinence de 6 conduit à une bande d'absorption située aux environs de 320 mμ alors qu'une coordinence de 4 donne deux bandes situées aux environs de 225 mμ et de 260-270 mμ.

En ce qui concerne le molybdène déposé sur différents supports, certains travaux déjà publiés sont rassemblés dans le tableau IIb (60).

TABLEAU IIa

Composé	Coordinence du Molybdène	Maximum d'absorption (mμ)	Attribution	Réf.
MoO ₃ (1)	6	320		(60)
Na ₂ MoO ₄	4	225, 261	225 mμ: T-C (t ₁ π → t ₂ σ*π*)	(60)
Na ₂ MoO ₄			261 m : T-C	
Ca MoO ₄	4	225, 270	(t ₁ π* → eπ*)	(60)
MoO ₃				
Co MoO ₄	6	270 333		TRIFIRO (64)
Na ₂ Mo ₂ O ₇	6 + 4	270 333		TRIFIRO (64)

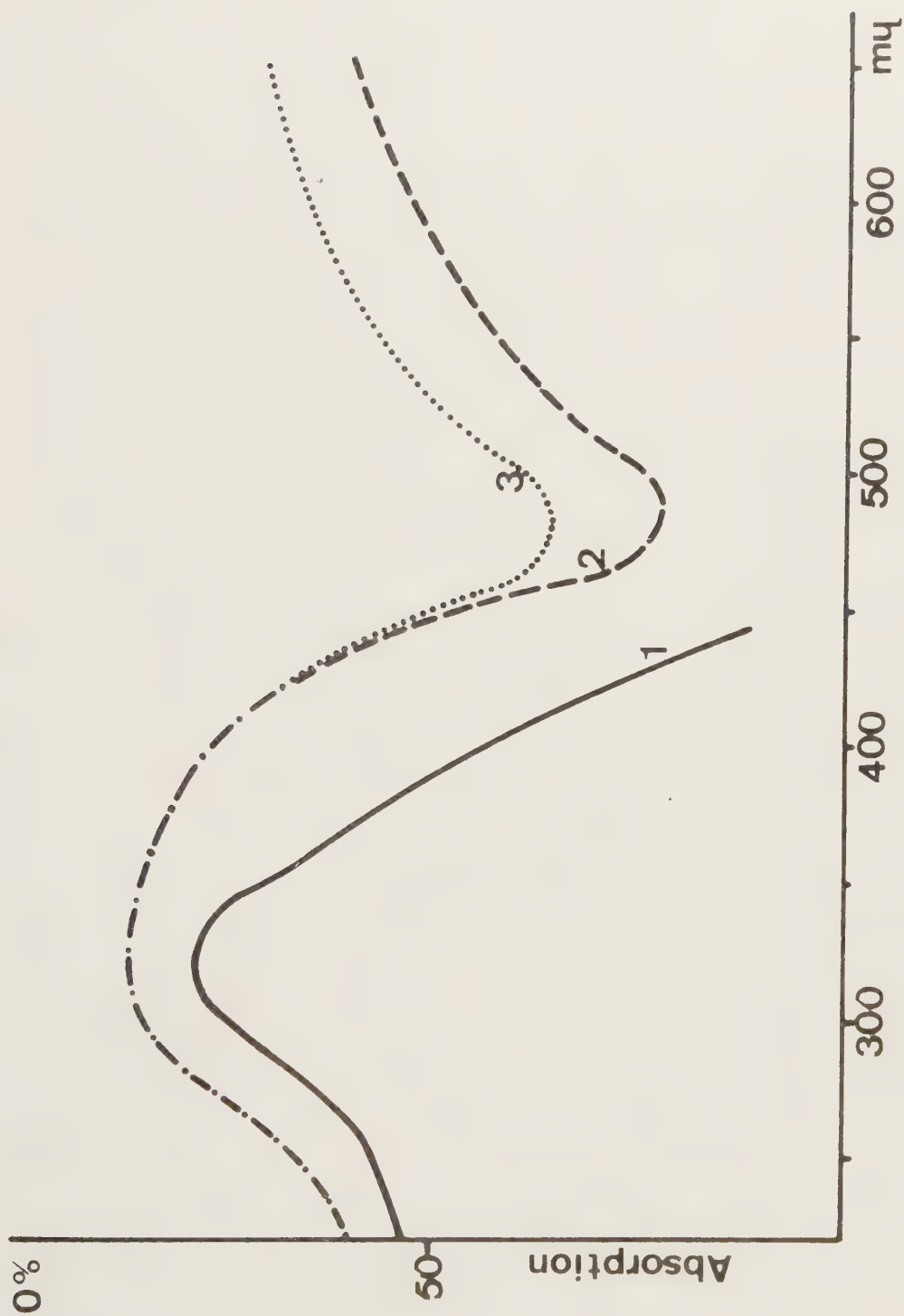


FIGURE 15. Spectre d'absorption U.V. de Mo/SiO₂ à différentes teneurs en Mo
déposé : 1) 1,12 % Mo 2) 7,23 % Mo 3) 9,82 % Mo

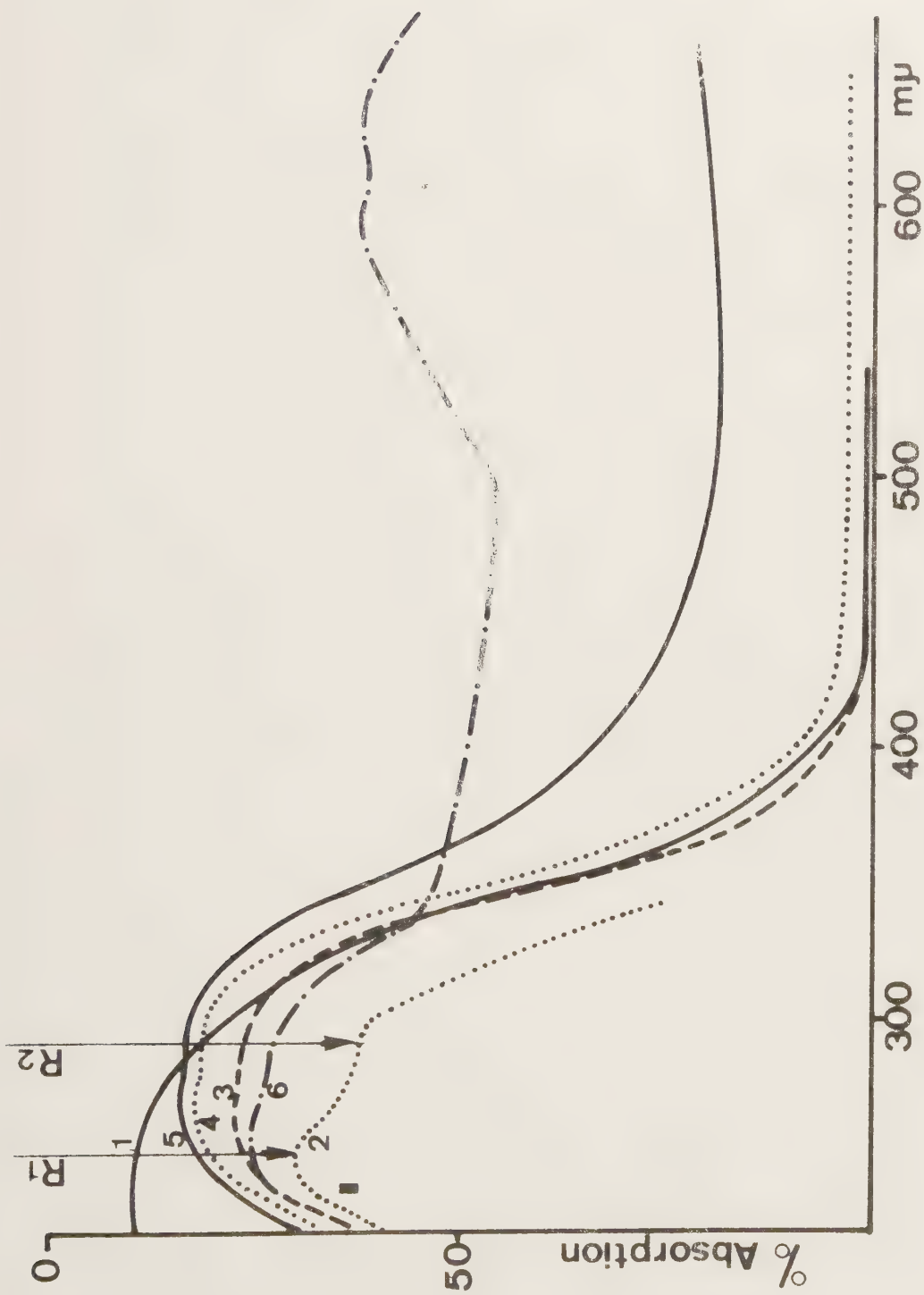


FIGURE 16. Spectres d'absorption de différents solides :

- 1) Mo/MgO 5 % de Mo
- 2) Mo/Al₂O₃ 2,2 % de Mo
- 3) Mo/Al₂O₃ 5,5 % de Mo
- 4) Mo/Al₂O₃ 6,6 % de Mo
- 5) Mo/Al₂O₃ 12,1 % de Mo
- 6) Mo-CO/Al₂O₃.

TABEAU IIb

Mo/mgO	(présumée 4)	265 à 270	-	(60)
à différente teneur				
Mo/Al ₂ O ₃ γ	(présumée 6)	295		(60)
Mo/Al ₂ O ₃ γ	(présumée 4+6)			
- faible teneur en Mo		235 ⁽²⁾ , 260-295	-	(60)
- forte teneur en Mo	(présumée 6)	290-320		

(1) en fait, l'oxyde MoO₃ peut contenir une partie de Mo⁶⁺ tétraédrique (MoO₄) par suite de la présence d'acide molybdique H₂ MoO₄.

(2) Transition pas toujours présente.

En comparant les données des tableaux I, IIa et IIb, on peut conclure que le molybdène déposé sur MgO possède toujours une coordination tétraédrique. En ce qui concerne le molybdène déposé sur silice, la coordination semble être octaédrique, alors que sur alumine, les deux coordinences semblent coexister. Le rapport R_1/R_2 (défini sur la figure 16) permet de définir les pourcentages respectifs de caractères octaédrique et tétraédrique dans le cas des divers solides que nous avons étudiés ; ce rapport R_1/R_2 augmente lorsque l'on passe d'une coordinence 4 à 6. Ces composés ont été classés dans l'ordre croissant de ce rapport.

Composé	teneur en Mo	
Mo/MgO	5 %	Tétraédre
Mo/Al ₂ O ₃ γ (D-2)	2, 2 %	
Mo, Co/Al ₂ O ₃ γ (C-9)	9 %	Caractère octaédrique croissant
Mo/Al ₂ O ₃ γ D-5	5, 5 %	
Mo/Al ₂ O ₃ γ D-6	6, 6 %	
Mo/Al ₂ O ₃ γ D-12	12, 1 %	↓
Mo/SiO ₂ :	quelle que soit la teneur.	octaèdre

* Signalons que pour des teneurs en Mo de 10 %, la présence de l'oxyde MoO₃

octaédrique a été détectée aux rayons X.

Il semble donc, au vu de ces données expérimentales que le molybdène déposé sur alumine soit présent sous deux types de symétrie: tétraédrique et octaédrique. Bien entendu, il nous est impossible de préciser les proportions respectives des deux formes d'une façon quantitative, mais il semblerait que le caractère tétraédrique soit plus marqué pour les faibles teneurs que pour les fortes teneurs.

IV. 6 - INTERACTION DU CIS PENTENE-2 AVEC LE CATALYSEUR Mo, Co/Al₂O₃

Nous avons vu au cours du chapitre précédent que l'interaction du cis-pentène-2 avec le site Mo⁶⁺ conduisait à une réduction du cation en l'espèce Mo⁵⁺. Cette réduction s'accompagne alors d'une baisse prononcée de l'activité catalytique. Il nous a paru intéressant de vérifier par spectrométrie U.V. la présence d'une telle espèce et d'en préciser, si possible, la symétrie.

IV. 6 - a - Résultats :

La mise en contact du catalyseur C9 avec le cis-pentène-2 à 120°C, s'accompagne d'un changement de couleur du solide du bleu au gris, conséquence évidente d'une modification du spectre d'absorption électronique. Sur le spectre enregistré (Fig. 17) on constate un accroissement très net de l'absorption entre 320 et 500 mμ, qui résulte de l'apparition de nouvelles bandes. En faisant la différence, point par point, des spectres enregistrés, on obtient une bande large centrée vers 455 mμ (Fig. 17). Cette bande est d'autant intense que la durée du traitement par le cis-pentène-2 est plus élevée.

Une bande identique est observée par traitement du solide sous H₂ à des températures comprises entre 100 et 350°C, ou par mise sous vide du catalyseur à 580°C pendant 15 h (Fig. 18 et 19).

Quelle que soit sa provenance (traitement par H₂ ou par le cis-pentène-2) elle est éliminée à la suite d'un traitement par l'oxygène à 580°C. Des résultats identiques sont obtenus avec les catalyseurs de la série D (ils ne possèdent pas de Co).

Il est donc logique d'attribuer cette bande à l'espèce Mo⁵⁺ détectée par R.P.E. à la suite de traitements identiques et éliminée par suite d'un traitement à l'oxygène à 580°C.

IV. 6 - b - Détermination de la symétrie de l'ion Mo⁵⁺ :

Si l'on suppose que l'ion Mo⁵⁺ est situé dans une symétrie donnée, il est possible de relier les valeurs des facteurs g (g_{||} et g_⊥)

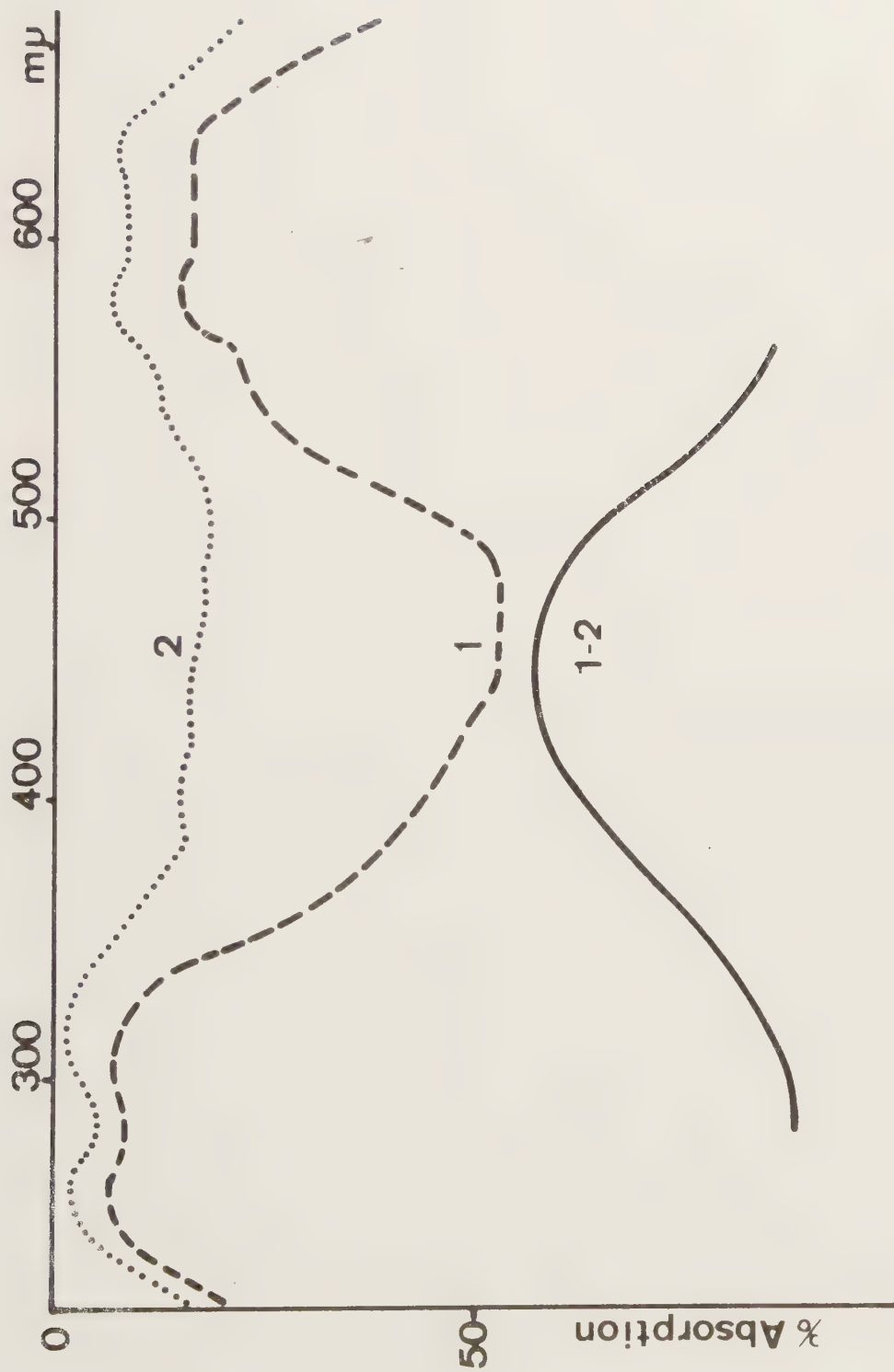


FIGURE 17. Spectre d'absorption U.V. du catalyseur C 9.

1) Après traitement avec O₂ à 580°C

2) Après traitement par *cis*-2-pentène, 110°C (20 h). Spectro (1) (2).

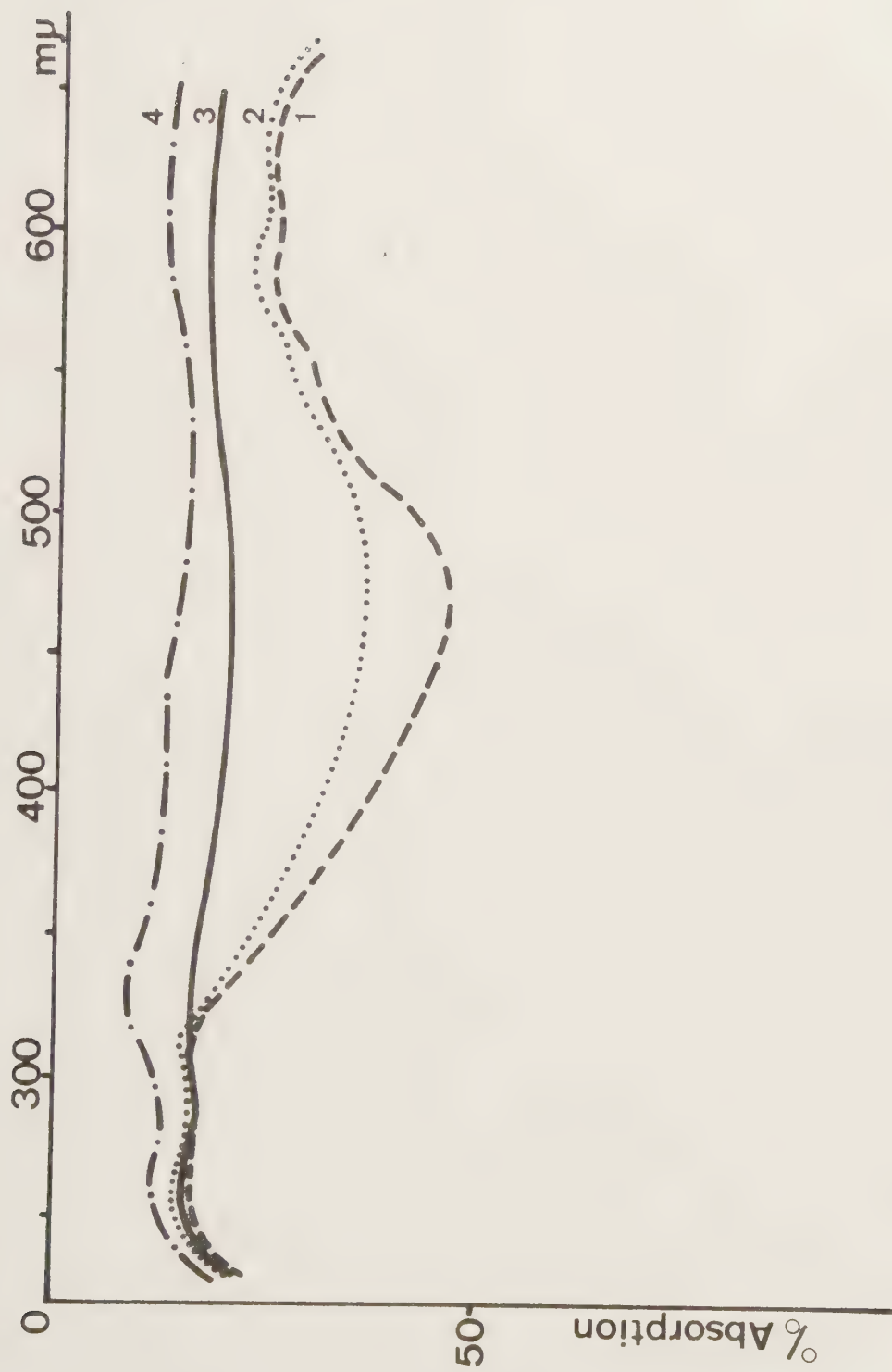


FIGURE 18. Spectre d'absorption U.V. du catalyseur C-2 après différents traitements :

- 1) Traitements par O_2 à $580^\circ C$ ou désorption rapide à $500^\circ C$, produit blanc
- 2) Désorptions à $520^\circ C$, 3 h, produit gris clair
- 3) Désorptions à $550^\circ C$, 15 h, produit noir
- 4) Traitement par H_2 à $350^\circ C$, 3 h, produit gris foncé.

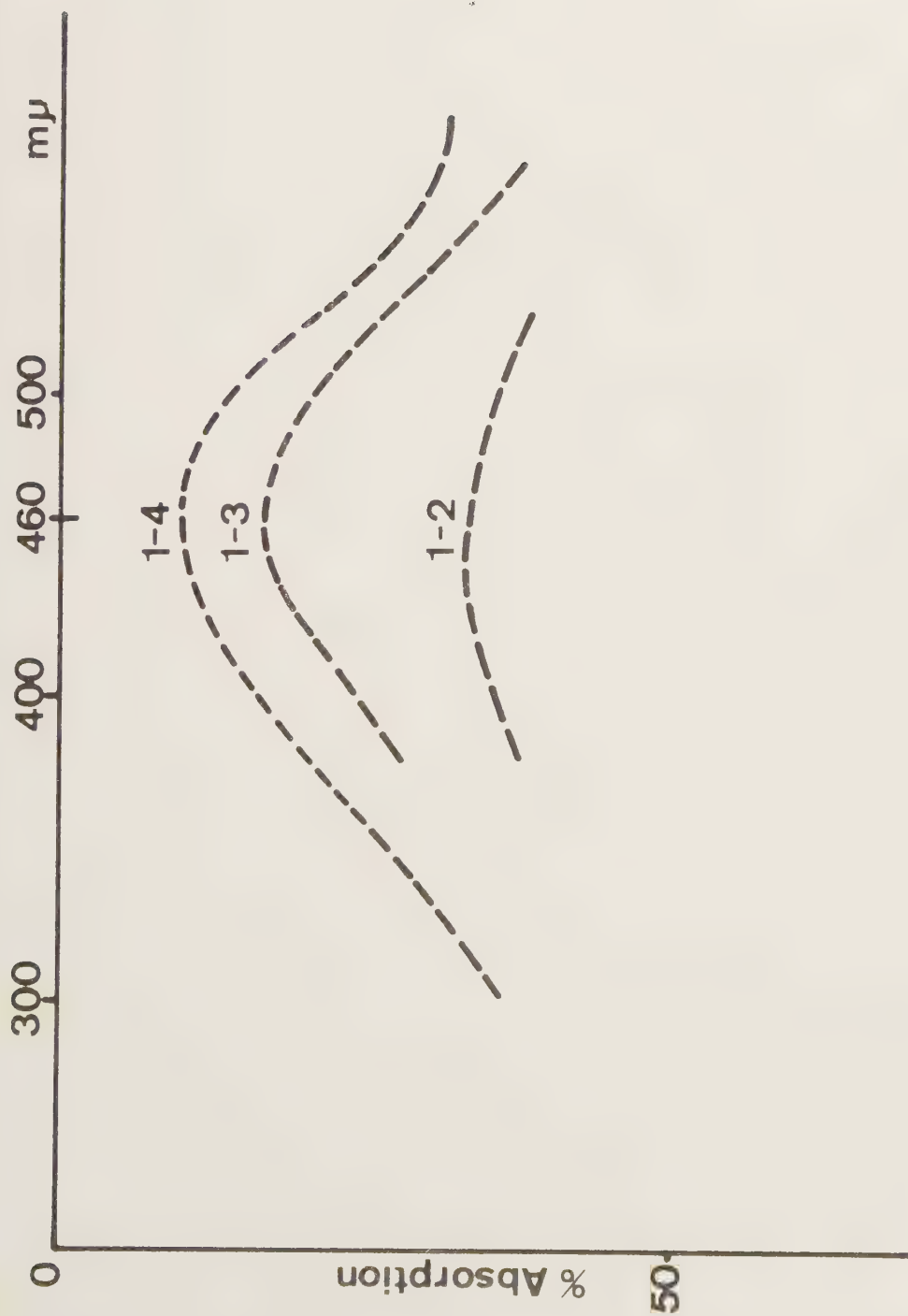
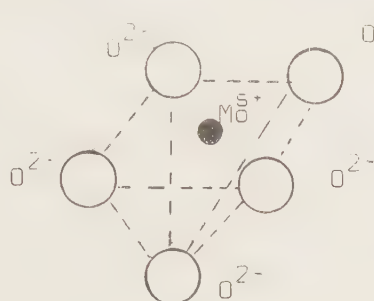


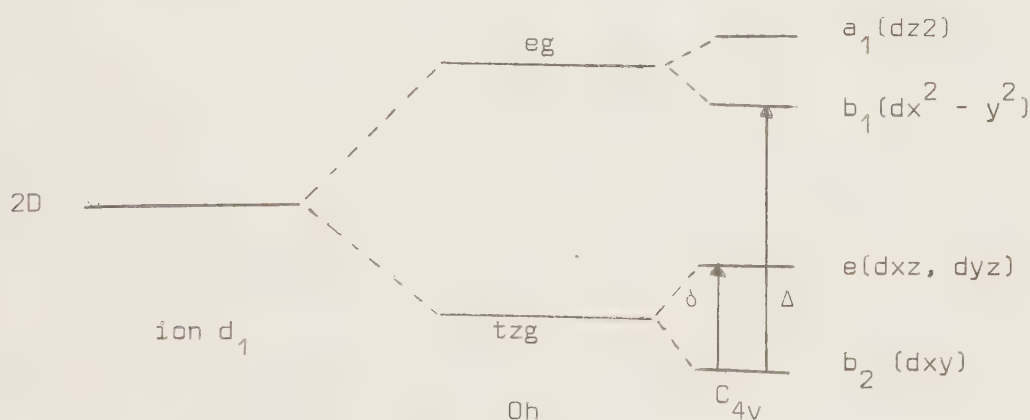
FIGURE 19. Bande de Mo^{5+} obtenue à partir des spectres de la figure 18.

aux écarts énergétiques entre les diverses orbitales d de l'ion, et par conséquent, de prévoir certaines transitions d-d et donc les maximums d'absorption U.V.

NACCACHE et Coll. ont supposé que les ions Mo^{5+} étaient situés dans des cavités octaédriques ouvertes de symétrie C_{4v} ⁽⁴³⁾ :



La figure suivante représente les niveaux d'énergie des électrons d d'un ion Mo^{5+} placé dans un champ octaédrique distordu tétraгонаlement jusqu'à atteindre la symétrie C_{4v} (pyramide à base carrée).



Si le niveau fondamental est le niveau b_{2g} , les valeurs du facteur g donneront les valeurs des transitions électroniques d-d $b_{2g} \rightarrow e$ (δ) et $b_{2g} \rightarrow b_{1g}$ (Δ).

$$(65) \quad g_{\parallel} = g_e - 8 \lambda / \Delta$$

$$g_{\perp} = g_e - 2 \lambda / \delta$$

où g_e est la valeur du facteur g de l'électron libre ($g_e = 2.0023$) et λ la constante de couplage spin-orbite du molybdène ($\lambda = 270 \text{ cm}^{-1}$) ⁽⁶²⁾.

Si l'on remplace dans ces équations $g_{\parallel}$ et $g_{\perp}$ par les valeurs obtenues à partir du spectre RPE de Mo^{5+} ($g_{\parallel} = 1.955$ $g_{\perp} = 1.914$), nous obtenons pour les transitions δ et Δ les valeurs

$$= 10.800 \text{ cm}^{-1} \quad (925 \text{ m}\mu) \text{ non décelable sur notre appareil}$$

$$= 24.000 \text{ cm}^{-1} \quad (420 \text{ m}\mu)$$

Cette valeur de 420 mμ étant sensiblement en accord avec le maximum d'absorption observé à 455 mμ, la symétrie C_{4v} que nous avons pris comme hypothèse de travail se trouverait donc confirmée. Par ailleurs, de nombreux composés de Mo^{5+} (d^1) de symétrie C_{4v} connus (66, 67) présentent en effet une transition d-d dans ce domaine de longueur d'onde et elle a pu être attribuée à la transition $b_2 \rightarrow b_1$ (σ) (68, 69) (voir diagramme ci-contre obtenu pour une symétrie C_{4v})⁽⁷⁰⁾.

Par conséquent, il semble que l'ion Mo^{6+} responsable de l'activité catalytique de notre solide et qui après réduction en Mo^{5+} de symétrie C_{4v} devient inactif, soit lui aussi situé dans une cavité octaédrique de l'alumine.

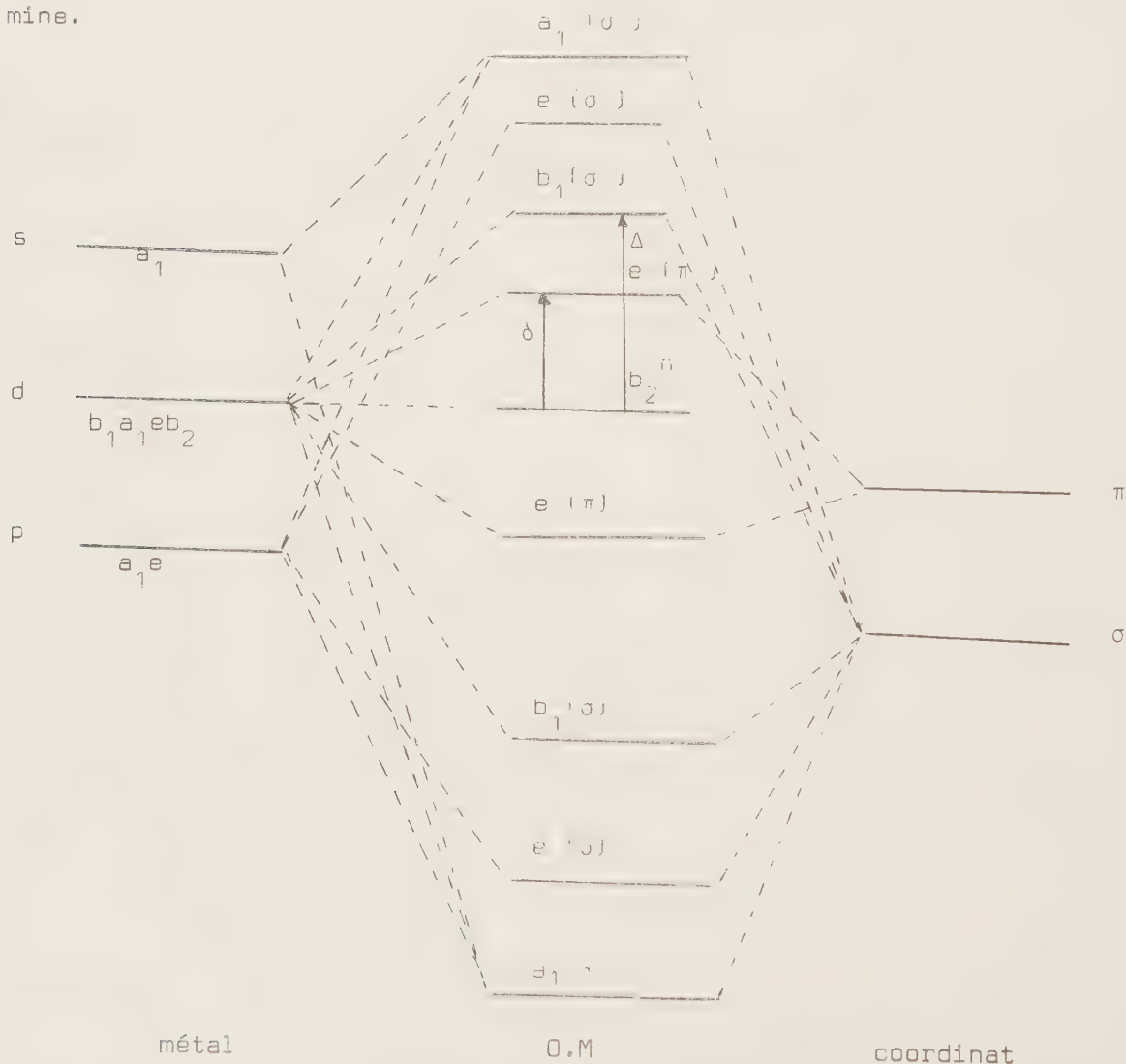


diagramme des orbitales moléculaires dans une symétrie C_{4v} ⁽⁷⁰⁾ $b_2(n)$ orbitale non liante.

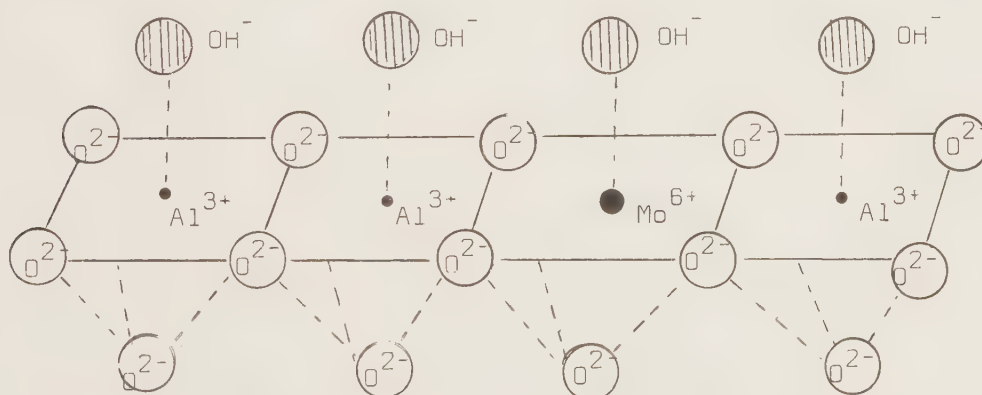
Les liaisons σ sont formées de combinaisons linéaires d'O.A. de symétrie a_1, b_1, e alors que les liaisons π sont formées d'O.A. de symétrie e .

CONCLUSIONS

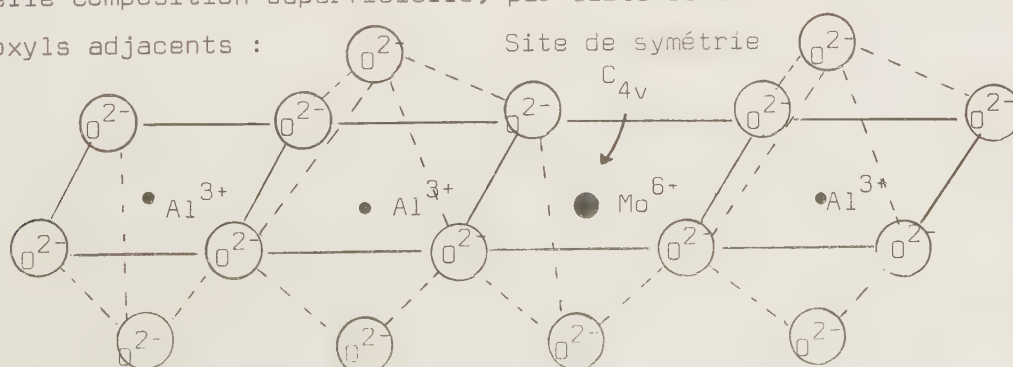
Le molybdène déposé sur alumine γ semble présenter deux types de symétrie, tétraédrique et octaédrique quel que soit le pourcentage de ce cation ; cependant, à faible teneur en molybdène, le caractère tétraédrique semble prédominer, alors qu'à forte teneur, le caractère octaédrique devient prépondérant, sans que nous puissions nous prononcer sur leur pourcentage respectif.

L'interaction du cis-pentène-2 avec le catalyseur C9 conduit à l'apparition d'une bande à 455 m attribuée à une espèce Mo^{5+} , qui disparaît par oxydation du catalyseur à 580°C. La comparaison de nos résultats de R.P.E. avec ceux de spectrométrie U.V. permet d'attribuer à l'espèce Mo^{5+} un environnement octaédrique distordu tétragonalement. Par conséquent, l'espèce Mo^{6+} responsable de l'activité catalytique semble, elle aussi, avoir la même symétrie. Ainsi, pour une symétrie du type octaédrique, le degré d'oxydation du molybdène +6 est nécessaire à la disproportionation.

Un tel site serait obtenu à la suite de la déshydratation de l'alumine : lorsque le solide est désorbé à basse température, il est recouvert d'une monocouche de groupements OH. Si l'on considère que la face 100 de l'alumine est la plus fréquemment exposée ^[71], la surface du solide peut être schématisée de la façon suivante : (adoptant le modèle de PERI).



Par suite d'une déshydratation poussée à 580°C, le solide prend une nouvelle composition superficielle, par suite de la condensation de groupes hydroxyls adjacents :



On voit donc sur un tel modèle que le site actif est constitué d'un ion Mo^{6+} dans la matrice Al_2O_3 . L'empoisonnement par l'eau est alors expliqué.

Au cours de ce travail, nous avons pu mettre en évidence différents paramètres susceptibles d'être déterminants pour l'activité catalytique disproportionante :

- degré d'oxydation du molybdène
- symétrie du molybdène
- degré de déshydratation du solide
- dispersion du molybdène déposé

Mais bien entendu, nous ne prétendons affirmer que ces paramètres sont les seuls qui interviennent. Lorsque l'on étudie des catalyseurs au molybdène déposé sur différents solides, il est impossible de maîtriser simultanément tous ces paramètres et toute tentative pour généraliser nos conclusions devient alors très difficile.

CONCLUSIONS GENERALES

Le but du présent travail était de tenter de déterminer le mécanisme de la disproportionation du cis-pentène-2 en butènes et hexènes sur des catalyseurs à base d'oxyde de molybdène déposé sur alumine.

Cette réaction s'accompagne toujours d'une isomérisation ^[72] parallèle du réactif et des produits de la réaction. Par suite de la plus forte énergie d'activation de l'isomérisation ^[72], cette dernière réaction devient compétitive lorsqu'on augmente la température et aux environs de 140°C, constitue la réaction principale.

Par conséquent, seuls les résultats obtenus à très basse température sont une indication valable du caractère stéréospécifique de la réaction de disproportionation ; à 13°C, la prédominance marquée des isomères cis dans les produits de la réaction a été observée : la réaction de disproportionation doit donc se produire avec conservation de l'isomère du réactif.

L'activité disproportionante diminue fortement en fonction du temps par suite de la réduction des sites Mo^{6+} en Mo^{5+} par le réactif. A basse température, cette réduction devient négligeable et l'activité catalytique est alors constante au cours du temps.

L'étude cinétique de la réaction a permis de mettre en évidence un changement de mécanisme aux environs de 90°C.

- Pour des températures supérieures à 90°C, l'étape lente serait le réarrangement électronique résultant de la réaction entre une molécule de cis-pentène-2 fortement chimisorbée sur un cation molybdène et une molécule de cis-pentène-2 gazeux.

- Pour des températures inférieures à 90°C, l'étape lente serait le réarrangement électronique résultant de la réaction entre une molécule de cis-pentène-2 fortement chimisorbée sur un cation molybdène et une molécule de cis-pentène-2 faiblement adsorbées sur le même site.

Les deux mécanismes impliquent le même complexe activé qui fait intervenir deux molécules oléfiniques sur le même métal de transition, en accord avec les déductions théoriques de Mango ⁽³³⁾.

La comparaison des résultats cinétiques et spectroscopiques (R.P.E. et U.V.) nous a permis de préciser le degré d'oxydation du molybdène actif et sa symétrie. Il s'agirait d'un cation Mo^{6+} situé dans une cavité octaédrique distordue tétragonalement de symétrie C_{4v} .

La présence d'un tel site sur alumine peut s'expliquer si l'on admet

que lors de l'imprégnation de l'alumine γ par le molybdate d'ammonium, les ions Mo^{6+} iraient se placer dans les sites octaédriques vides de l'alumine. A basse température, ces ions Mo^{6+} seraient recouverts comme les ions Al^{3+} par des groupes hydroxyles, et une déshydratation poussée du solide aurait pour effet de libérer le cation qui se trouve alors dans une symétrie C_{4v} permettant ainsi l'approche de deux molécules de cis-pentène-2 au-dessus du site.

Les considérations théoriques qui pourraient permettre d'expliquer, au vu des règles de Woodward Hoffmann, l'activité de ce cation Mo^{6+} doivent faire l'objet d'une étude ultérieure plus fondamentale.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R.L. BANKS et G.C. BAILEY, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 3, 170 (1964).
- (2) N. CALDERON, H.Y. CHEN et W. SCOTT, Tetrahedron Letters 34, 3327 (1967).
- (3) C.P.C. BRADSHAW, E. J. TURNER, E.J. HOWMAN, J. of Catalysis 7, 269 (1971).
- (4) British Petroleum Co. LTD, British Patent 1,056,980.
- (5) British Petroleum Co. LTD, British Patent 1,054,864.
- (6) British Petroleum Co. LTD, British Patent 1,106,016.
- (7) British Petroleum Co. LTD, British Patent 1,106,015.
- (8) British Petroleum Co. LTD, British Patent 1,106,564.
- (9) British Petroleum Co. LTD, British Patent 1,089,956.
- (10) L.F. HECKELSBURG, R.L. BANKS et C.G. BAILEY, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 7, 29 (1968).
- (11) L.F. HECKELSBURG, R.L. BANKS et G.C. BAILEY, J. of Catalysis 13, 99 (1968).
- (12) L.F. HECKELSBURG, R.L. BANKS et C.G. BAILEY, Preprints Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Inc. 13 (1), 91 (1968).
- (13) L.F. HECKELSBURG, U.S. Patent 3, 365, 513.
- (14) G.C. BAILEY, Catalysis Review 3 (1), 37 (1969).
- (15) N. CALDERON, E.A. OFSTEAD, J.P. WARD, W.A. JUDY et K.W. SCOTT, J. Am. Chem. Soc. 90, 4133 (1968).
- (16) J.C. MOL, J.A. MOULIJN et C. BOELHOUWER, Chem. Comm. 633 (1968).
- (17) A. CLARK, National Meeting Amer. Chem. Soc., April 1968.
- (18) J.C. MOL, J.A. MOULIJN et C. BOELHOUWER, J. of Catalysis 11, 87 (1968).
- (19) D.L. CRAIN, J. of Catalysis 13, 110 (1969).
- (20) J.L. HERISSON, Thèse, Université de Paris (1970).
- (21) R. WOLOVSKY, J. Am. Chem. Soc. 92, 2132 (1970).
- (22) British Petroleum Co. LTD, British Patent 1,105,563.
- (23) Shell International Research Maatschappij, N.V. British Patent 1,118,517.
- (24) E.A. ZUECH, W.B. HUGHES, D.H. KUBICEK et E.T. KITTLEMAN, J. Am. Chem. Soc. 92, 528 (1970).
- (25) G. DALL ASTA et G. MONTRON, J. Europ. Polym. 7, 707 (1971).
- (26) N. CALDERON, E.A. OFSTEAD, J.P. WARD et W.A. JUDY, Adv. Chem. Ser. n° 91399 (1969).
- (27) N. CALDERON, E.A. OFSTEAD, W.A. JUDY et J.P. WARD, J. Polym. Sc. A, 5, 2209 (1967).

- (28) G. NATTA, G. DALL'ASTA, I.W. BASSI et G. CARELLA, *Makromol. Chem.* 91, 87 (1966).
- (29) T. OSHIKA et H. TABUCHI, *Bull. Chem. Soc. Japan* 41, 211 (1968).
- (30) L. SAJUS, Séminaire sur la Réactivité des oléfines (Nice) 1971.
- (31) E.J. SMUTNY, H. CHUNG, K.C. DEWHIRST, W. KEIM, T.M. SHRYNE et H.C. THYRET, *Amer. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Prepr.* 14 (2) B 100 B 111 (1969).
- (32) R.B. WOODWARD, R. HOFFMANN, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 2046 (1965).
Accounts Chem. Res. 1, 17 (1968).
Angew. Chem. 91, 797 (1969).
Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 8, 781 (1969).
- (33) F.D. MANGO, *Adv. in Catal.* 20, 291 (1969).
- (34) G.L. CALDOW, R.A. Mac GREGOR, *J. Chem. Soc. A*, 1654 (1971).
- (35) G.S. LEWANDOS, R. PETTIT, *Tetrahed Letters* 11, 789 (1971).
- (36) S. FURUKAWA et Coll., *Kogyo Kagaku Zasshi*, 74, 2471 (1971).
- (37) M.J. LEWIS et G.B. WILLS, *J. of Catalysis* 20, 182 (1971).
- (38) J.W. BEGLEY et R.T. WILSON, *J. of Catalysis* 9, 375 (1967).
- (39) E.S. DAVIE, D.A. WHAN et C. KEMBALL, *J. of Catalysis* 24, 272 (1972).
- (40) Y. TRAMBOUZE et A. RAMAIN, *Compte Rendu Acad. Sc. Paris* 273 (1971).
- (41) National Bureau of Standards Selected Values of properties of hydrocarbons (1949).
- (42) M. DUFAUX, M. CHE et C. NACCACHE, *J. de Chim. Phys.* 67, n° 3, 527 (1970).
- (43) C. NACCACHE, J. BANDIERA et M. DUFAUX [à paraître] *J. of Catalysis* (1972).
- (44) O.V. KRYLOV, G.B. PARIISKI et SPIRIDINOV, *J. of Catalysis*, 23, 301 (1971).
- (45) VASHVETS et V.B. KAZANSKY, *J. of Catalysis* 25, 123 (1972).
- (46) M. DUFAUX, M. CHE et C. NACCACHE, *Compte Rendu Acad. Sc. Paris*, 268, 2255 (1969).
- (47) O.V. KRYLOV, L.Y. MARGOLIS, *Kinetika i Kataliz* 11, 432 (1970).
- (48) SESHADRI, K.S. et L. PETRAKIS, *J. Phys. Chem.* 74, 4102 (1970).
- (49) P.A. BERGER et J.F. ROTH, *J. Phys. Chem.* 71, 4307 (1967).
- (50) L.L. VAN REIJEN et P. COSSEE, *Discussion of Faraday Society*, 46-47, 277 (1966).
- (51) J.B. PERI, *J. Chem. Phys.* 69, 220 (1965).
- (52) E.D.M. EADES, P.R. HUGUES, *Ger. Offen.* 1, 942,635 (1970).
- (53) M.L. KHIKEL, V.I. MARTIN, A.D. SHEBALDOVA, I.A. BOL'SHINSKOVA, I.V. KALECHITS, *Izo. Akad. Nauk. SSSR Serkhim* 3, 663 (1971).
- (54) J.L. WANG, H.R. MENAPACE, (Good Year Tire and Rubber Co) *Ger. Offen.* 2041, 419 (1971).
- (55) E.A. ZUECH, *Chem. Comm.*, 1182 (1968).

- (56) E.A. ZUECH (Philipps Petroleum Co) Fr. 1561,026 (1969).
- (57) L.E. ORGEL "Introduction to Transition Metal theory" Methuen and Co. London (1960).
- (58) A.B.P. LEVER, "Inorganic Electronic Spectroscopy" Elsevier Publishing Co. (1968).
- (59) F.A. COTTON, Introduction à la théorie des Groupes", DUNOD (1966).
- (60) G.N. ASMOLOV et O.V. KRYLOV, Kinetika i Kataliz 11, 4.2, 1028 (1970).
- (61) C.I. BALLHAUSEN, A.D. LIEHR, J. Molecular Spectroscopy, 2, 342 (1968).
- (62) G. KORTUM "Reflectance Spectroscopy" Springer Verlag. (1969).
- (63) E. GARBOWSKY, Thèse Lyon (1971).
- (64) P.C.H. MITCHELL, F. TRIFIRO, J. Chem. Soc. A, 3183, 1970.
- (65) M. CHE, J. VEDRINE, C. NACCACHE, J. Chim. Phys. 66, 579 (1969).
- (66) P.C.H. MITCHELL, Quant. Rev. 20, 103 (1966).
- (67) C.K. ØRGENSEN, Acta Chem. Scand. 11, 73 (1957).
- (68) A.D. LIEHR, J. Phys. Chem. 64, 43 (1960).
- (69) H.B. GRAY et G.R. HARE, Inorg. Chem. 1,363 (1962).
- (70) C.I. BALLHAUSSEN, H.B. GRAY, Inorg. Chem. 1, 111 (1962).
- (71) B.C. LIPPENS "Structure and Texture of Alumines" Thesis Technische Hogeschool of Delft, The Netherlands (1961).
- (72) J.W. HIGHTOWER, H.R. GERBERICH et W.K. HALL, J. of Catalysis 7, 57 (1967).

Vu.

Les membres du jury :

Heich
Ham
du 11/7
9/7

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.
de

Le Directeur de L'U.E.R. de CHIMIE-BIOCHIMIE,

Daniandier

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 9 juin 1971

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. Boidin
J. BOIDIN

